



TITLE:

CeTSi₂(T=Ni,Pt)に於ける近藤効果
(修士論文(1994年度))

AUTHOR(S):

伊藤, 卓

CITATION:

伊藤, 卓. CeTSi₂(T=Ni,Pt)に於ける近藤効果(修士論文(1994年度)). 物性研究 1995, 65(1): 42-70

ISSUE DATE:

1995-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95611>

RIGHT:

修士論文 (1994年度)

CeTSi₂ (T = Ni , Pt) に於ける近藤効果

東北大学大学院理学研究科物理学第二専攻

伊藤卓

もくじ

第 1 章 序論

- § 1-1 はじめに
- § 1-2 Ce 化合物における価数揺動状態
- § 1-3 Ce 化合物の近藤効果と結晶場
- § 1-4 研究の目的

第 2 章 試料作製と結晶構造

- § 2-1 多結晶試料作製
- § 2-2 単結晶試料作製
- § 2-3 結晶構造
- § 2-4 格子定数

第 3 章 実験方法

- § 3-1 電気抵抗
- § 3-2 帯磁率
- § 3-3 比熱
- § 3-4 UPS

第 4 章 実験結果

- § 4-1 CeNiSi₂ の電気抵抗
- § 4-2 CeNiSi₂ の帯磁率
- § 4-3 CeNiSi₂ の比熱
- § 4-4 CePtSi₂ の電気抵抗
- § 4-5 CePtSi₂ の帯磁率
- § 4-6 CePtSi₂ の比熱
- § 4-7 UPS

第 5 章 考察

- § 5-1 CeNiSi₂
- § 5-2 CePtSi₂

第 6 章 まとめと今後の課題

- § 6-1 まとめ
- § 6-2 今後の課題

Appendix

Appendix A UPS のスペクトルの解釈

Appendix B 結晶場中の帯磁率のフィッティング

参考文献一覧

謝辞

第 1 章 序論

§ 1 - 1 はじめに

稀土類元素を含む合金や化合物は、遷移金属化合物と並んで重要な磁性体の一群である。その磁性は普通、稀土類イオンの不完全 4f 殻に基づいている。この 4f 殻は 5s, 5p 閉殻の内側にあるため、原子に局在する傾向が大きいと考えられている。しかし、周期律表で稀土類元素の両端に位置する Ce と Yb の化合物では、単に局在原子モデルでは説明できない異常な振る舞いが見られる。とくに多くの Ce 金属化合物では、近藤効果によると考えられる異常現象が、十分高温からみられる。

近藤効果は、元々希薄 3d 磁性合金で発見された現象で、不純物の十分な希薄さが要求された（不純物近藤効果）。これらの物質では、不純物濃度が大きくなると磁性不純物間の RKKY 相互作用により、近藤効果は見えなくなる。しかし Ce 化合物等では、各格子点（Ce 原子の位置）に磁気モーメントが存在するいわゆる近藤格子と呼ばれる系をなしているにもかかわらず、各格子点に局在した磁気モーメントが、高温においてはほぼ独立に不純物近藤効果的振る舞いを示すように見える（インコヒーレントな高濃度近藤効果）。すなわち、帯磁率はほぼ Curie - Weiss 則に従い、電気抵抗は格子振動による寄与を差し引けば、 $-\log T$ の温度依存性を示す。一方、近藤温度 T_K 以下の低温では、局在モーメントを持っていた 4f 電子は、伝導電子と結合した多体状態を形成し（近藤一重項状態）、有効質量の極めて大きい伝導電子、すなわち重い電子状態が出現する。この状態では、帯磁率は温度に依存しない常磁性を示し、電子比熱係数 γ は非常に大きな値を持つ。

また、個々の物質に個性を与える重要な効果に結晶場がある。Ce³⁺ イオンは 1 個の 4f 電子を持ち、そのスピン角運動量 $S = 1/2$ と軌道角運動量 $L = 3$ がスピン軌道相互作用のため結合する。反平行に結合すると全角運動量 $J = 5/2$ になり、平行に結合すると全角運動量 $J = 7/2$ となるが、エネルギーは $J = 5/2$ の準位の方が低く、ま

たこの 2 つの準位間の分裂の大きさが非常に大きい（約 2900 K）、普通 $J = 7/2$ の準位は考えず、 $J = 5/2$ の 6 重縮退のみを考える。ところが結晶中では、Ce³⁺ イオンの周りの他のイオンによる電場（結晶場）の対称性は球対称ではないので、この 6 重縮退も分裂する。たとえば、結晶構造が立方対称の CeB₆ では 2 重（ Γ_7 ）と 4 重（ Γ_8 ）の縮退状態に、正方対称の CeCu₂Si₂ 及び local symmetry が正方対称の Ce₃Au₃Sb₄ では、3 つの 2 重縮退に、斜方対称の CeCu₂ でも 3 つの 2 重縮退に状態が分裂している（Figure 1.1.1）。そしてその分裂の大きさも、物質によりさまざまである。従って Ce 化合物では、近藤効果にも結晶場を通して物質による個性が現れてくると考えられる。

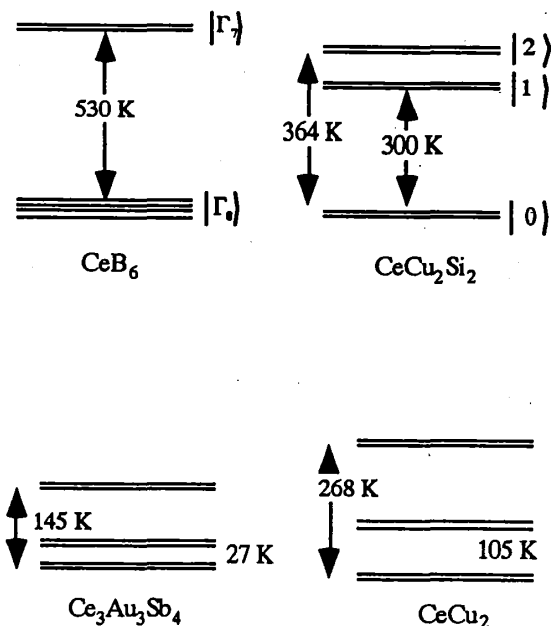


Figure 1.1.1: Ce³⁺ イオンの結晶場分裂^[1]。

§ 1 - 2 Ce 化合物における価数揺動状態

Ce³⁺ イオンの 4f 状態は、他の稀土類元素の

^[1] Ce₃Au₃Sb₄ については、加藤健一 東北大学博士論文（平成 6 年）、CeCu₂ については、M. Lowenhaupt, M. Prager, E. Gratz and B. Frick, J. Magn. Magn. Mater. 76 & 77, 415 (1988)、その他は、前川禎通 固体物理 Vol. 21 No. 1, 1 (1986) より。

3 価イオンにくらべてエネルギーが高い。これは Ce の原子核の電荷が、他の稀土類元素に比べて小さいためである。その結果、 Ce^{3+} イオンを金属中に持ち込むと、4f 電子は伝導電子の状態に飛び出したり、また逆に伝導電子が 4f 電子の状態に飛び込むことが可能になる(混成効果)。混成が非常に強いときには、もはや Ce イオンに 4f 電子が時間的・空間的に 1 個局在しているとする見方は成り立たなくなる。このような状態は価数揺動状態と呼ばれる。

価数揺動物質として $CePd_3$ 、 $CeSn_3$ 等があげられるであろう (Figure 1.2.1)^[1]。これらの物質の特徴として、高温では帯磁率が Curie - Weiss 則に従うが (つまり局在モーメントが存在するように見えるが)、温度の低下とともに帯磁率の増加の割合が減少してゆるやかなピークを示し、さらに低温では磁性不純物による影響で試料依存性があるものの、本質的にはフェルミ液体的な温度に依存しない一定値になることがあげられる。電気抵抗は格子振動による散乱を差し引けば、高温では $-\log T$ によくのり、温度の低下とともに低温ではコヒーレントな状態となり、抵抗値はゼロにむかって減少していく。一方、 $CeSn_3$ では低温で f 電子の関与するフェルミ面が観測されており、この場合 f 電子を遍歴電子とみなす描像が自然であろう。

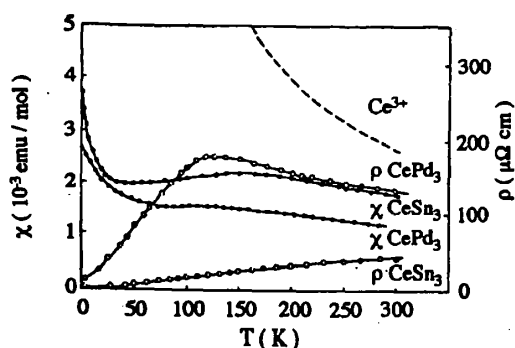


Figure 1.2.1: $CePd_3$ 、 $CeSn_3$ の帯磁率、および電気抵抗の温度変化。比較のため、自由な Ce^{3+} の帯磁率を点線で示してある。

このように価数揺動物質では、固体内の電子の伝統的な二つの見方、つまりバンド電子的描

像から遍歴電子と見るか、あるいは局在電子的描像から近藤効果で混成が非常に大きく、近藤温度 T_K が非常に高い状態とみるかの、二つの立場がある。

§ 1 - 3 Ce 化合物の近藤効果と結晶場

Ce イオンの 4f 電子と伝導電子の混成が大きいつき、§ 1 - 2 で述べたように、価数揺動状態となる。今度は混成が強くないときについて述べる。

混成効果がそれほど強くないときには、4f 電子は Ce イオンに局在して、伝導電子と交換相互作用をおこなっているとする見方がとれる。ただし、この交換相互作用は 4f 状態の不完全性に基づくものであり、近藤効果 (高濃度近藤効果) が現れるのはこの場合である。伝導電子は、不安定な 4f 電子により激しく散乱を受け、よく知られた電気抵抗の異常が見られる。

しかし上述のように 4f の状態が結晶場のために分裂していれば、近藤効果は 4f 状態の結晶場分裂に強く依存してくるだろう。なぜなら、伝導電子と Ce^{3+} イオンの間にエネルギーのやりとり (非弾性散乱) が起こるからである。温度が結晶場分裂よりも十分高いならば、伝導電子は 4f 電子の 6 つの状態等でしく散乱を受ける。一方、温度が結晶場分裂よりも十分低くなると、近藤効果にはエネルギーのやりとりを考慮しなければならなくなり、散乱が弱められることになる。したがって、近藤効果は量子効果であるが、このように結晶場分裂があると、必ずしも低温の方で近藤効果が強いとは言えなくなる。

一般に立方対称結晶場中での金属の電気抵抗は、Figure 1.3.1 のようにダブルピークをもつと予想される。最低温度では、磁気秩序あるいは近藤一重項で基底状態の縮退がとれ、電気抵抗は理想的にはゼロにむかう。

[1] 笠谷光男 固体物理 Vol 22 No. 9, 606 (1987) より。

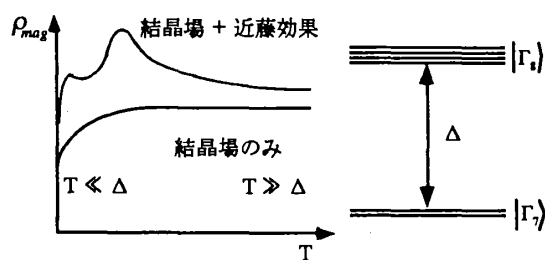


Figure 1.3.1 : Ce^{3+} の立方対称結晶場中での金属の電気抵抗の温度変化. 右が想定した結晶場. この場合異方性はない.

実際の物質の例として, Figure 1.3.2 , Figure 1.3.3 に正方晶の CeCu_2Si_2 の逆帯磁率と電気抵抗の温度変化を, Figure 1.3.4 に斜方晶の CeCu_2 の逆帯磁率と電気抵抗の温度変化を示す^[1].

[1] CeCu_2Si_2 については, Y. Ōnuki, Y. Furukawa and T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn. Vol 53 No. 7, 2197 (1984), B. Battlog, J. P. Remeika, A. S. Cooper and Z. Fisk, J. Appl. Phys. 55, 2001 (1984), H. Schneider, Z. Kletowski, F. Oster and D. Wohlleben, Solid State Comm. 48, 1093 (1983), CeCu_2 については, K. Satoh, A. Fukuda, I. Umehara, Y. Ōnuki, H. Sato and S. Takayanagi, J. Phys. Soc. Jpn. Vol 61 No.9, 3267 (1992) より.

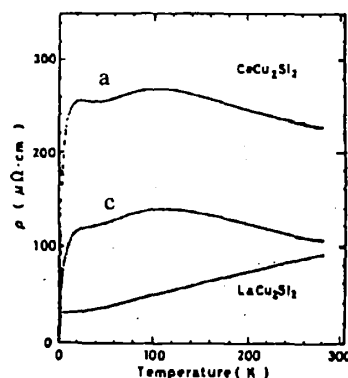
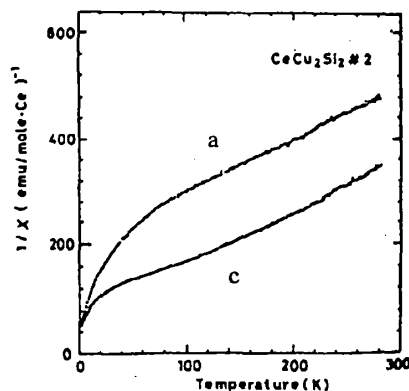


Figure 1.3.2 : CeCu_2Si_2 の逆帯磁率と電気抵抗の温度変化 (大貫らによる).

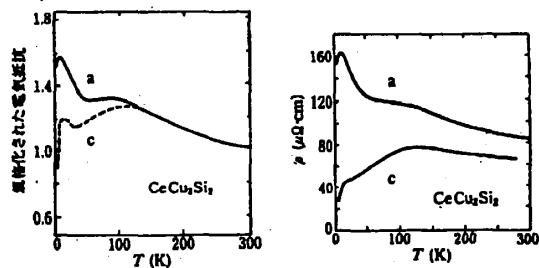


Figure 1.3.3 : CeCu_2Si_2 の電気抵抗の温度変化. 左が Battlog らによるもの, 右が H. Schneider らによるものである.

CeCu_2Si_2 では, 電気抵抗で a 軸, c 軸とも同じ温度にダブルピークがみられるが, その温度変化には異方性がみられる. ただし電気抵抗については, その絶対値だけでなく, 異方性についても強く試料に依存している. 帯磁率の異方性はさらに顕著で, 電気抵抗の大きい a 軸方向で逆帯磁率が大きくなっている.

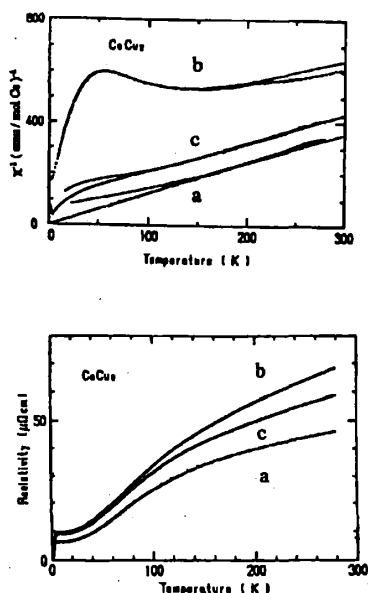


Figure 1.3.4: CeCu_2 の逆帯磁率と電気抵抗の温度変化 (Sato らによる)。

CeCu_2 では、電気抵抗の温度変化でダブルピークはみられないが、150 K 付近で膨らみを持っていることから、参照物質である LaCu_2 の電気抵抗を引いて磁気的な散乱のみを見積もれば、ダブルピークを持つと考えられる。異方性は、あまり大きくないようである。一方、逆帯磁率を見ると、b 軸方向で逆帯磁率が特に大きくなっている。

また、この結晶場中での近藤効果の異方性について、理論的なアプローチは、前川らによってなされている^[1]。Figure 1.3.5 に CeCu_2Si_2 の帯磁率の実験結果とそのフィッティング、および電気抵抗の理論計算を示す。帯磁率の結果では、結晶場だけ考えた場合より近藤効果も考慮に入れた方が、よく実験結果を説明している。電気抵抗の計算では、a 軸、c 軸の異方性がでていて、実験結果とよく似た傾向を示している。

[1] 前川禎通 固体物理 Vol. 21 No. 1, 1 (1986) より。

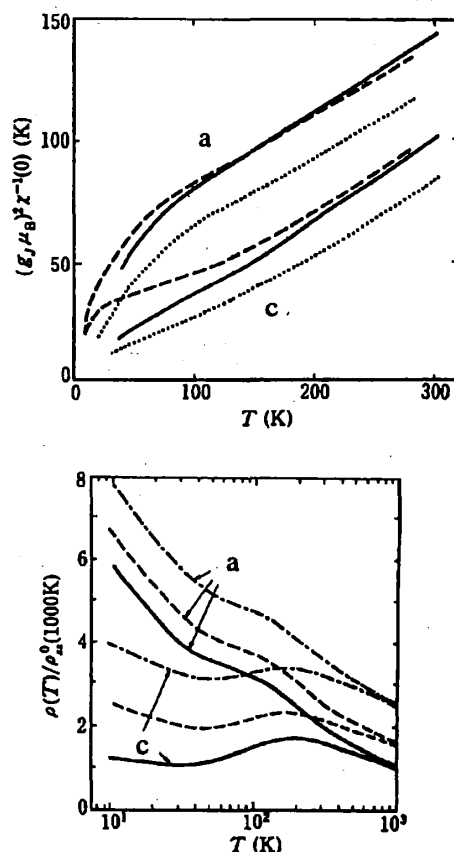


Figure 1.3.5: CeCu_2Si_2 の逆帯磁率 (左図: 破線が大貫らによる実験値, 点線が結晶場のみによるフィッティング, 実線が結晶場と近藤効果を考慮に入れたもの) および、電気抵抗の温度変化の理論計算 (右図: ただし結晶場の励起状態のエネルギーをともに 360 K とおいてある。また、実線、破線、一点鎖線は不純物による散乱を変化させたもの)。

§ 1 - 4 研究の目的

前述のように、いわゆる高濃度近藤効果を示す物質は、近藤温度 T_K の高い価数揺動領域と、近藤温度 T_K の低い近藤領域に大別される。そのクロスオーバーは近藤温度 T_K を支配する f 電子の準位 E_f および伝導電子と f 電子との混成 V の変化によって実現される。本研究の目的はこのクロスオーバーに伴う物性変化を、(結晶場 + 近藤効果) による異方性の観点から捕らえることにある。

研究対象物質の選定にあたっては、

- ・近藤温度 T_K と密接な関係のある電子比熱係数 γ を正しく見積もるため、核四重極子の電子比熱への寄与を抑える
- ・価電子数を同じにする
- ・単結晶がまだ作製されていない物質

という条件のもとで、 T_K が大きく異なる 2 つの物質 CeNiSi₂ と CePtSi₂ を選択した。これらの物質中で核四重極子による比熱への寄与があるのは、質量数 61 の Ni のみでその自然存在比は、Ni 同位体中 1.14 % である。これら 2 つの物質は多結晶試料における実験結果^[1]から、CeNiSi₂ は T_K の大きい価数揺動物質、CePtSi₂ は T_K の小さい高濃度近藤物質であることがわかっている。

^[1] CeNiSi₂ については、V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. and L. L. Miller, Phys. Rev. B43, 10906 (1991), C. Geibel, C. Kämmerer, B. Seidel, C. D. Bredl, A. Grauel and F. Steglich, J. Magn. Magn. Matter. 108, 207 (1992), CePtSi₂ については、W. H. Lee, K. S. Kwan, P. Klavins and R. N. Shelton, Phys. Rev. B42, 6542 (1990), G. Oomi, T. Kagayama and Y. Uwatoko, Physica B 186, 481 (1993) に多結晶の実験結果が報告されている。

第 2 章 試料作製と結晶構造

§ 2 - 1 多結晶試料作製

CeNiSi₂ は多結晶の段階では存在が確認されている。まず Ce, Ni, Si が全体で約 10 g, 重量比がそれぞれ 1:1:2 になるように秤量する。これを Ar 雰囲気中でトリアーク炉で熔解して、多結晶のボタンを作った。試料の均一性を考慮して、試料を裏返したりして数回熔かし、さらにできたボタンを、数個のブロックに割り、それを再びトリアーク炉で熔解して、多結晶のボタンを作った。できた多結晶のボタンを X 線をつかって評価した。この段階では、CeNiSi₂ の他に Ce₂NiSi₃ その他の物質が確認された (Figure 2.1.1)。

次に試料を CeNiSi₂ の single phase にするため、アニールした。アニールは中を真空にした二重石英管の中に、試料を Ta のホイルで包んでいれ、温度約 1080 °C で約 80 時間行った。その試料を X 線を用いて評価すると、CeNiSi₂ のピークのほかにわずかに未知のピークが確認された (Figure 2.1.1)。

CePtSi₂ も同じ手順により、多結晶試料を作製した。この試料の場合は、CeNiSi₂ 以上に single phase になりやすく、アニールを行った試料でも CePtSi₂ のピークの他に、Ce₂PtSi₃ そのほかのピークがわずかに確認された (Figure 2.1.2)。

いずれの試料も Si を含んでいるため、経験則からさらに高温でアニールを行うことが、多結晶試料の純良化には必要と考えられる。

また CeNiSi₂, CePtSi₂ はともに安定な物質で、長時間大気中に放置しても輝きを失わず、目に見えるような酸化は起こらなかった。

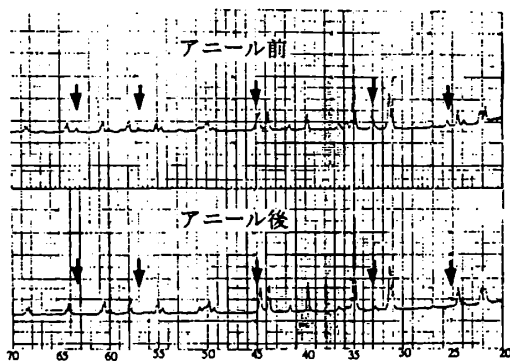


Figure 2.1.1: CeNiSi_2 の多結晶のディフラクトチャート。アニール前の試料（上図）で見られた主な不純物である Ce_2NiSi_3 のピーク（矢印）が、アニール後（下図）は見えなくなっている。

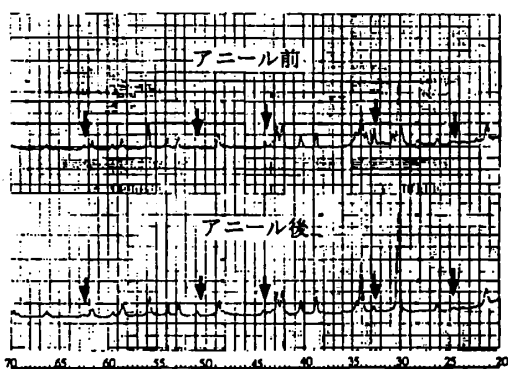


Figure 2.1.2: CePtSi_2 の多結晶のディフラクトチャート。矢印が Ce_2PtSi_3 のピーク。アニールにより強度が落ち、逆に CePtSi_2 のピークの強度は強くなっている。

§ 2 - 2 単結晶試料作製

単結晶試料の作製は、まず作製した多結晶のボタンから、トリアーク炉でタングステン棒を使ったチョクラスキー法を試みた。その結果、単結晶化は困難で、うまく引き上がってできた単結晶も、 CeNiSi_2 ではなくて Ce_2NiSi_3 であった（Figure 2.2.1）。

そこで、 Ce_2NiSi_3 が相図的に congruent であるために、 CeNiSi_2 の単結晶が出来にくいと考えると、今度は多結晶のボタンを作る段階で Ni, Si をそれぞれ 10 % 増しにして、 Ce_2NiSi_3 を出来に

くくした（Figure 2.2.2）。そのうえで、タングステン棒を回転させながら、引き上げ速度約 10 mm / hour で引き上げを行い（Figure 2.2.3），再び X 線を用いて評価した。Debye 写真から CeNiSi_2 の single phase であることが分かり、背面 Laue 写真から CeNiSi_2 の単結晶であることが分かった。また背面 Laue 写真からの軸の方向の決定は、コンピュータプログラム^[1]によりシミュレートされたものと比べて決定した（Figure 2.2.4）。

CePtSi_2 についても、同様の手順で単結晶化に成功した（Figure 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3）。

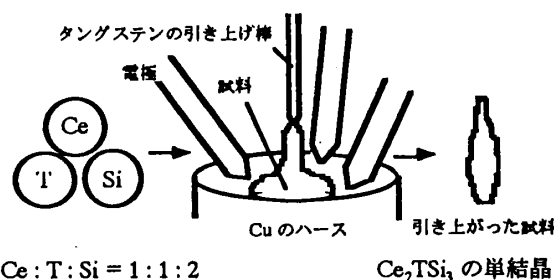


Figure 2.2.1: チョクラスキー法による単結晶引き上げ。1 : 1 : 2 の比率からスタートすると、 Ce_2TSi_3 の単結晶しかできない。

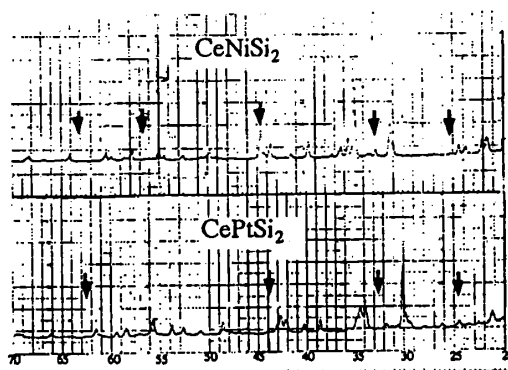


Figure 2.2.2: T (T = Ni, Pt), Si をそれぞれ 10 % 増しにしてつくった CeTSi_2 のボタンのディフラクトチャート。 CeTSi_2 のピークは Figure 2.1.1, Figure 2.1.2 に比べ弱い、最大の不純物 Ce_2TSi_3 のピーク（矢印）は見えない。

[1] 眞野倅一 神志那良雄 「パソコンによる結晶と X 線回折」 共立出版 (1989) より。

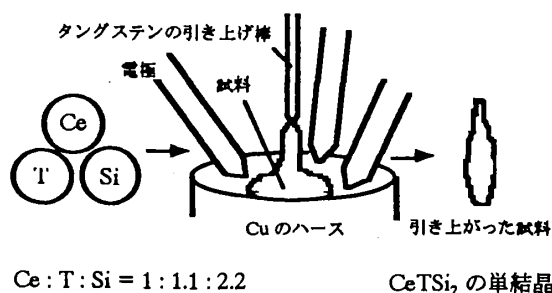


Figure 2.2.3: チョクラスキー法による単結晶引き上げ。1:1.1:2.2の比率からスタートすると、CeTSi₂の単結晶ができる。

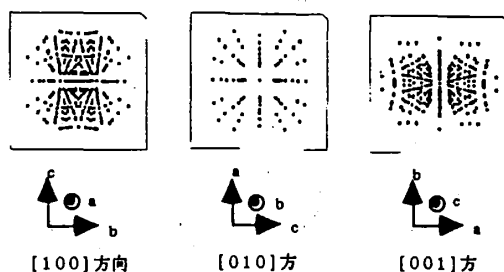


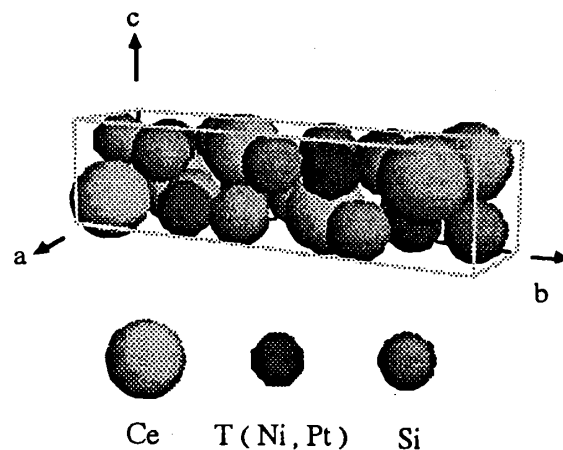
Figure 2.2.4: コンピュータプログラムを使ってシュミレートされたCeTSi₂の背面Laue写真。

§ 2 - 3 結晶構造

CeNiSi₂, CePtSi₂はともに斜方晶系のCeNiSi₂型の結晶構造をとる (Figure 2.3.1)。Ce, T (Ni, Pt) はそれぞれ1種類のサイトにはいり, Siは2種類のサイト (以降Si[1], Si[2]と呼ぶことにする) に半分ずつ入る。それぞれの原子の入るサイトはすべて同じ対称性を持ち, 単位格子あたりそれぞれ4つのサイトがある^[2]。

次に, Ceの周りの様子について述べる。Ceを原点にとると, b軸が π 回転の対称軸になっている。したがって, Ceの全角運動量 $J = 5/2$ の6重縮退の準位が, 3つの2重縮退に結晶場分裂はすることが予想される。ただし, b軸の方向に対しての結晶場の様子がちょうど反対のCeが半数存在していることを忘れてはならない (この2種類のCeを今後Ce[A], Ce[B]と呼ぶこと

にする)。Ce[A]はCe[A]同士, Ce[B]はCe[B]同士でそれぞれc面を作っており, それがc軸の格子定数の半分の間隔で, 交互に層状に重なっている (Figure 2.3.2)。また, Ceの最近接原子は4つのSi (サイトはSi[1]) である (Figure 2.3.3)。



原子配置

	atom	y
(0, y, 1/4)	Ce	0.1070
(-0, -y, -1/4)	Ni, Pt	0.3158
(1/2, 1/2+y, 1/4)	Si[1]	0.4566
(-1/2, -1/2-y, -1/4)	Si[2]	0.7492

Figure 2.3.1: CeNiSi₂, CePtSi₂の結晶構造。原子はすべて上左に示したような4つの原子配置に入る。また, それぞれの原子に対するyの値は上右の表に書いてある。格子定数は, a軸, c軸は約4 (Å), b軸はその4倍の約16 (Å) である (詳しくは, § 2-4)。

^[2]P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM International より。

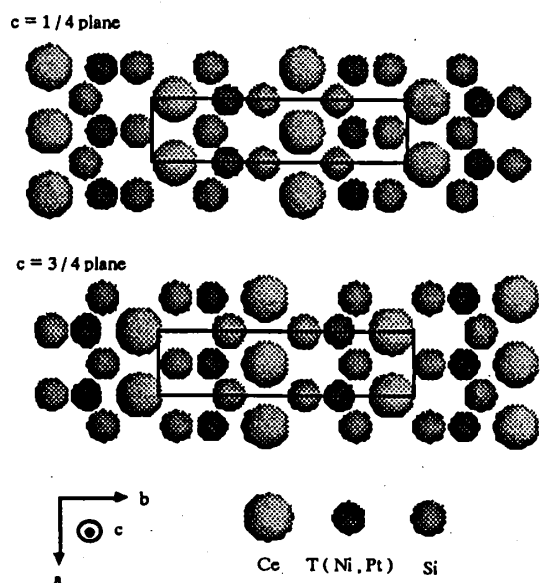


Figure 2.3.2: CeTSi_2 ($T = \text{Ni, Pt}$) を c 軸方向から見た図。原子はすべて $c = 1/4$ 面 (上図, $\text{Ce}[\text{A}]$ の層) と $c = 3/4$ 面 (下図, $\text{Ce}[\text{B}]$ の層) にあり, 2 つの面が交互に積み重なっていく。また, $c = 3/4$ 面は $c = 1/4$ 面を c 軸についてちょうど π 回転した構造になっている。なお図中の長方形は, 単位格子の大きさを示している。

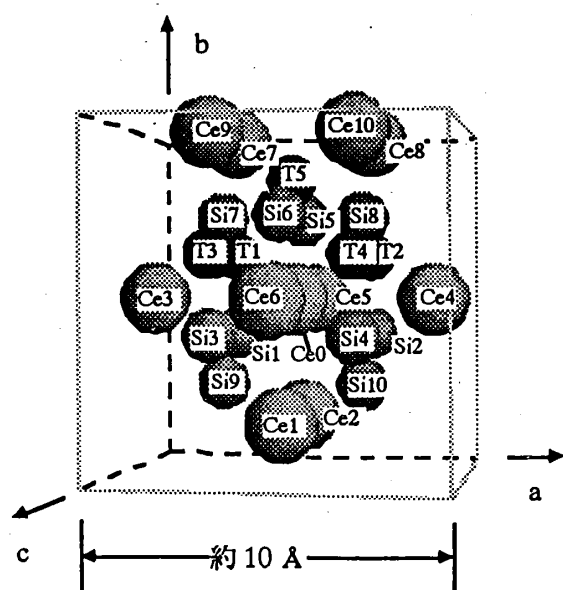


Figure 2.3.3: CeTSi_2 ($T = \text{Ni, Pt}$) の Ce を中心にしたときの周りの原子の様子 ($\text{Ce}0$ が中心)。 b 軸が π 回転の対称軸になっている。最近接原子は $\text{Si}[1]$ のサイトの 4 つの Si ($\text{Si}1 \sim \text{Si}4$)。中心の $\text{Ce}0$ を $\text{Ce}[\text{A}]$ とすると, $\text{Ce}3 \sim \text{Ce}6$ が $\text{Ce}[\text{A}]$, 残りが $\text{Ce}[\text{B}]$ になる。

§ 2 - 4 格子定数

RNiSi_2 (R は稀土類元素) の格子定数を Table 2.4.1 に示す^[1]。また, 原子番号の増加に伴う格子定数 a, b, c の変化を Figure 2.4.1 に示す。格子定数は, 原子番号の増加に伴いランタノイド収縮により単調に減少していくが, $\text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$ のところで異常が見られ, これらの物質では価数が 3 価からずれていることが予想される。

また RPtSi_2 についてはデータがないため, $\text{LaPtSi}_2, \text{CePtSi}_2$ のみ格子定数を Table 2.4.2 に示す^[2]。

元素	a (Å)	b (Å)	c (Å)
La	4.193	16.581	4.073
Ce ^[3]	4.141	16.418	4.068
Pr	4.126	16.470	4.032
Nd	4.105	16.450	4.012
Pm			
Sm	4.073	16.423	4.002
Eu	4.137	16.562	4.002
Gd	4.025	16.095	3.976
Tb	3.982	16.030	3.952
Dy	3.971	16.025	3.949
Ho	3.943	15.995	3.933
Er	3.917	15.935	3.917
Tm	3.898	15.905	3.898
Yb	3.862	16.070	3.808
Lu	3.851	15.810	3.851

Table 2.4.1: RNiSi_2 の格子定数。

LaPtSi_2	$a = 4.335$	$b = 16.823$	$c = 4.260$
CePtSi_2	$a = 4.288$	$b = 16.718$	$c = 4.238$

Table 2.4.2: LaPtSi_2 と CePtSi_2 の格子定数。

^[1] P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM International より引用。

^[2] W. H. Lee, K. S. Kwan, P. Klavins and R. N. Shelton, Phys. Rev. B42, 6542 (1990) より引用。

^[3] CeNiSi_2 の格子定数のみ V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. and L. L. Miller, Phys. Rev. B43, 10906 (1991) より引用。

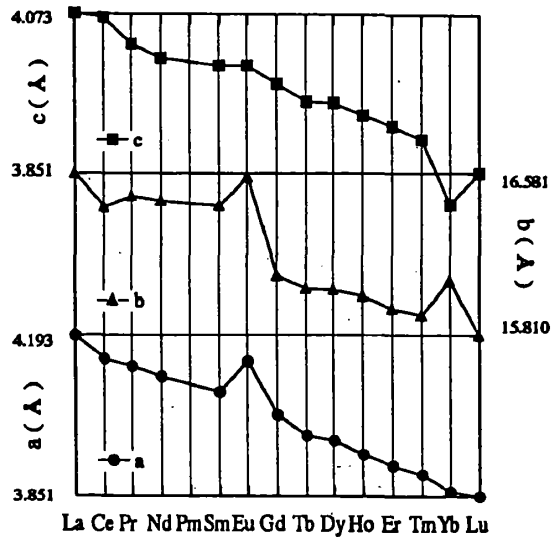


Figure 2.4.1 : RNiSi₂ の格子定数の変化. ランタノイド収縮により, 原子番号の増加に伴い格子定数が小さくなっていくが, Ce, Eu, Yb のところで異常が見られる.

第 3 章 実験方法

§ 3 - 1 電気抵抗

直流四端子法により測定した (Figure 3.1.1) ^[1]. 試料を適当な大きさに整形したあと, 紙ポリエステルプリント基板に瞬間接着剤で固定し, 電流端子, 電圧端子 (Cu 線) をつけた. 端子の試料への接着には, 銀ペーストを使用した. ただし, 試料が小さく, 試料表面に四つの端子をつけるスペースがなかった場合には, 電流端子を試料側面に銅タイトを用いて接着した. 温度計は 2 K ~ 室温まで Au・Fe - Ag 熱電対を使用し, その較正は ⁴He の沸点 (4.215 K) での一点較正で行った.

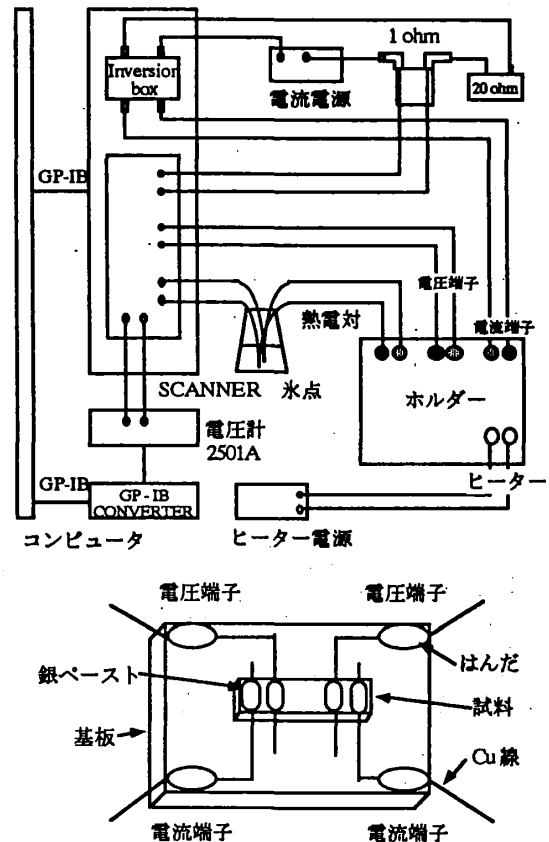


Figure 3.1.1 : 電気抵抗測定装置と端子付けの様子.

^[1] 加藤健一 東北大学博士論文 (平成 6 年) より図を引用.

§ 3 - 2 帯磁率

CeNiSi₂ の単結晶の帯磁率は、水冷常伝導マグネットを用いて磁気天秤で測定した (Figure 3.2.1) ^[2]。帯磁率の換算には、標準試料として MnF₂ (295 K で 1.25×10^{-4} emu/g) を使った。温度計は約 4 K ~ 室温まで Au・Fe - Ag 熱電対を使用し、その較正は ⁴He の沸点 (4.215 K) で の一点較正で行った。

CePtSi₂ の単結晶の帯磁率は、SQUID を使用して測定を行った。

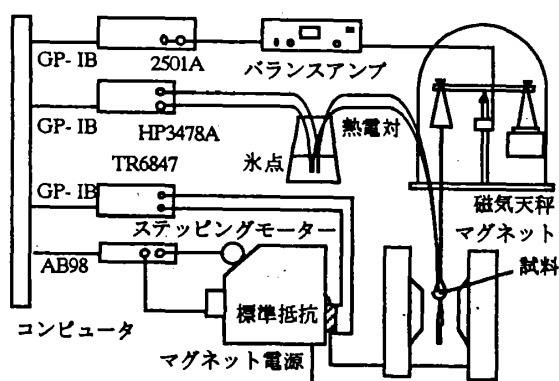


Figure 3.2.1: 帯磁率測定装置.

§ 3 - 3 比熱

メカニカルスイッチを使った断熱法で測定した (Figure 3.3.1) ^[1]。Cu のアデンダに試料をアピエゾン N 20 mg で固定する。インジウムでシールしたホルダー内を、約 1 日ターボポンプで真空引きして内圧を 2×10^{-6} torr 以下にする。液体 ⁴He を吸んでからは液体 ⁴He 層を大型ロータリーポンプでポンピングし、約 1.8 K までゆっくりと温度を下げる。試料はアデンダから伸びたメカニカルスイッチによって熱接触し冷やされる。試料の温度が最低温度に達し十分安定したのち、メカニカルスイッチをはずして、測定を開始する。温度計には Ge 抵抗温度計を使った。

^[2] 加藤健一 東北大学博士論文 (平成 6 年) より図を引用。

^[1] 加藤健一 東北大学博士論文 (平成 6 年) より図を引用。

また、CePtSi₂ の低温部分の比熱は、³He を用いたクライオスタットを用いて測定した。

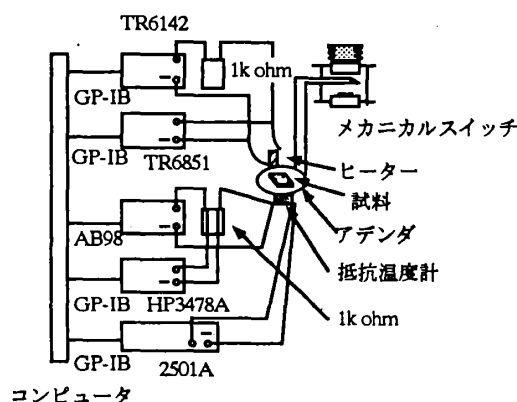


Figure 3.3.1: 比熱測定装置.

§ 3 - 4 UPS

UPS (紫外光による光電子分光) の測定は、本大学理学部の放射光・光電子物理研究室の高橋助教授のご指導のもとで行われた。試料は、§ 2 - 1 のところで述べた方法で作製した多結晶試料を使った。先に述べたように CeNiSi₂、CePtSi₂ とともに安定な物質で、大気中でも目に見える酸化は起こらない。しかし UPS では光電子の脱出深さが非常に短いため、測定結果は試料表面に大きく依存する。従って、測定は超高真空中 ($\sim 10^{-9}$ torr) で行われ、さらに一定時間ごとに試料表面をダイヤモンドやすりで削り、常に試料表面の酸化膜を取り除きながら行われた。

光源には、He I (21.2 eV) と He II (40.8 eV) を使った。f 電子との cross section は He II の方が大きいので、He II の方が f 電子をよく励起する。従って、He II の光電スペクトルと He I の光電スペクトルの差をとれば、f 電子を励起した後の終状態の違いにより、f 電子の準位の深さ、スピン-軌道相互作用の大きさ、f 電子と伝導電子の混成の大きさなどがわかる (詳しくは Appendix A 参照)。

第 4 章 実験結果

§ 4 - 1 CeNiSi₂ の電気抵抗

まず CeNiSi₂ の多結晶の電気抵抗の温度変化を, Figure 4.1.1 に示す. 近藤温度 T_K の高い価数揺動物質に特有な温度変化を示す. 我々の興味は, 単結晶にしたときの異方性である.

CeNiSi₂ 単結晶試料の a 軸, b 軸, c 軸方向の電気抵抗の温度変化を Figure 4.1.2 ~ Figure 4.1.4 に示す. Figure 4.1.5 は, a 軸, b 軸, c 軸方向の電気抵抗の温度変化を, 比較のために室温の電気抵抗で規格化して同じ図に示したものである.

測定に用いた単結晶試料は, すべて帯磁率を測定した, single#3 と呼んでいる試料を, 放電加工機で切断し, それを測定する方向にあわせて整形したものである. したがって, 試料の不純物による残留抵抗は, ほぼ等しいと考えられる.

Figure 4.1.2 ~ Figure 4.1.4 の電気抵抗の温度変化の特徴をあげてみる. 低温部分では, a 軸, c 軸方向は T^2 に比例するような抵抗の上昇を示すが (Figure 4.1.6, Figure 4.1.7), b 軸方向は約 20 K にミニマムをもって上昇していく. 残留抵抗は, a 軸, c 軸方向は約 $150 \mu\Omega \text{ cm}$, b 軸方向は約 $300 \mu\Omega \text{ cm}$ である. 高温部分では, いずれの方向もブロードなピークをもち室温に向かうに従って, 電気抵抗は減少していつている. ピークの位置は, a 軸, b 軸方向は約 200 K, c 軸方向は, 約 130 K である. Figure 4.1.5 で比べてみると, 電気抵抗の温度変化に特に大きな異方性は見られないが, b 軸方向の電気抵抗が特に低温で異常であることがわかる.

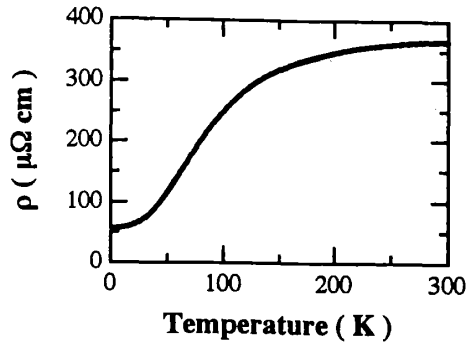


Figure 4.1.1 : CeNiSi₂ の多結晶の電気抵抗の温度変化.

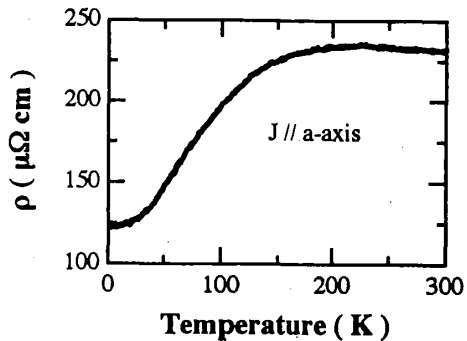


Figure 4.1.2 : CeNiSi₂ の a 軸方向の電気抵抗の温度変化.

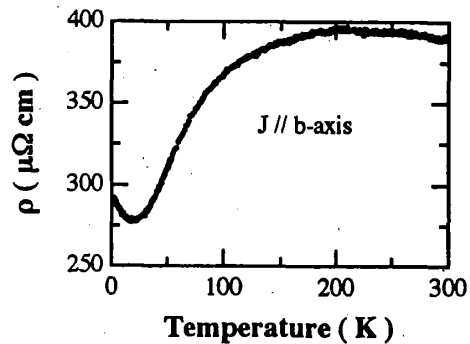


Figure 4.1.3 : CeNiSi₂ の b 軸方向の電気抵抗の温度変化.

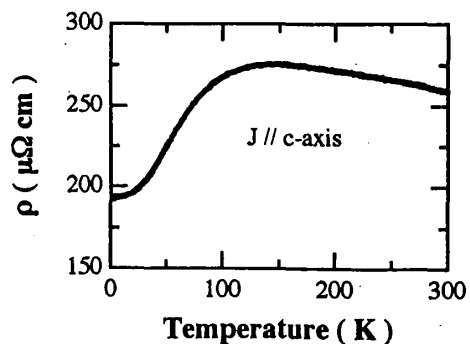


Figure 4.1.4 : CeNiSi₂ の c 軸方向の電気抵抗の温度変化.

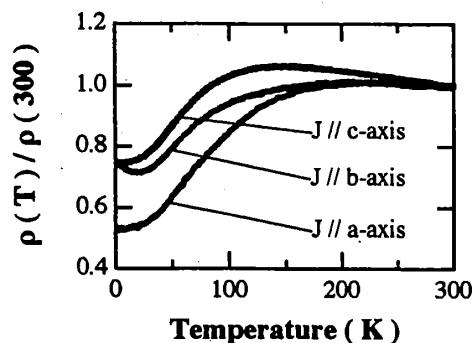


Figure 4.1.5: CeNiSi₂ の各方向の電気抵抗の温度変化の比較.

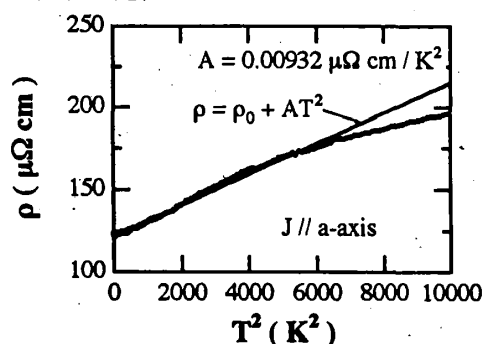


Figure 4.1.6: CeNiSi₂ の a 軸方向の電気抵抗の温度変化の ρ vs T^2 プロット.

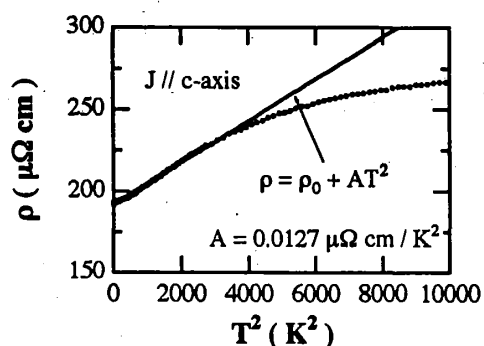


Figure 4.1.7: CeNiSi₂ の c 軸方向の電気抵抗の温度変化の ρ vs T^2 プロット.

§ 4 - 2 CeNiSi₂ の帯磁率

CeNiSi₂ の多結晶の逆帯磁率を文献^[1]より引用して, Figure 4.2.1 に示す. 電気抵抗同様, 金属的価数揺動物質に特有な温度変化を示す.

CeNiSi₂ 単結晶試料の a 軸, b 軸, c 軸方向の帯磁率及び逆帯磁率を, Figure 4.2.2 ~ Figure 4.2.4 に示す. Figure 4.2.5 は各方向の帯磁率を Figure 4.2.6 は各方向の逆帯磁率を, 比較のため同じスケールで載せたものである.

測定はすべて single#3 と呼んでいる単結晶試料を用い, 磁場をかける方向を変えて測定した. これは, 電気抵抗測定に使った試料のもとになったものである.

各方向の帯磁率を見てまず言えることは, どの方向とも帯磁率が非常に小さいということである (後にででくる CePtSi₂ の帯磁率に比べて, 桁小さい). また, 帯磁率の温度変化も小さく, 強引に Curie - Weiss 則にのせても, 常識的でない θ_P , μ_{eff} が求まる. 異方性も大きく, 帯磁率がもっとも大きいのが c 軸, ついで a 軸, b 軸の順に小さくなっていく. c 軸方向では, 75 K 近傍で帯磁率にブロードなピークがあることがわかる. なお, すべての軸で見られる低温での帯磁率の急激な立ち上がりは, 磁性不純物によるものと考えられる.

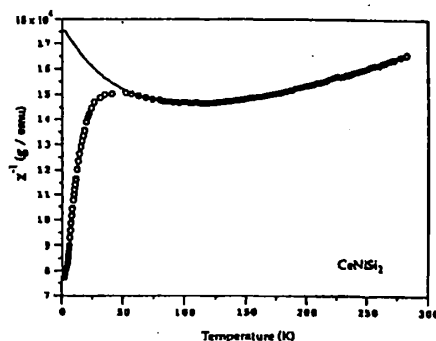


Figure 4.2.1: CeNiSi₂ の多結晶の逆帯磁率.

[1] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. and L. L. Miller, Phys. Rev. B43, 10906 (1991) より.

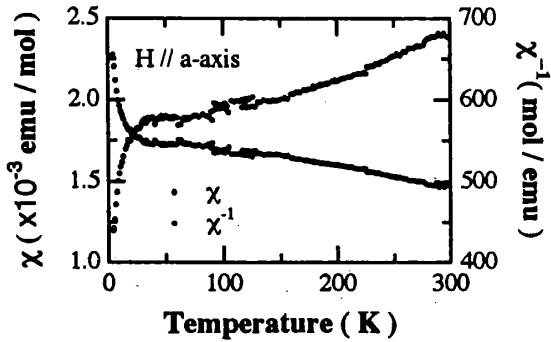


Figure 4.2.2: CeNiSi₂ の a 軸方向の帯磁率と逆帯磁率.

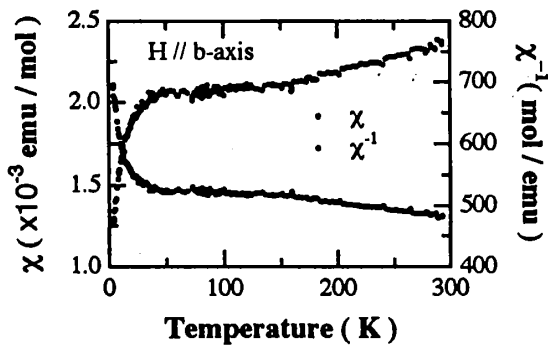


Figure 4.2.3: CeNiSi₂ の b 軸方向の帯磁率と逆帯磁率.

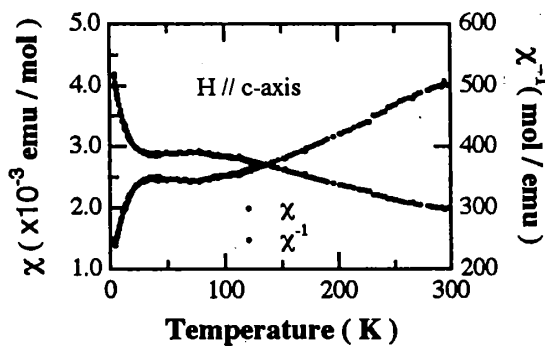


Figure 4.2.4: CeNiSi₂ の c 軸方向の帯磁率と逆帯磁率.

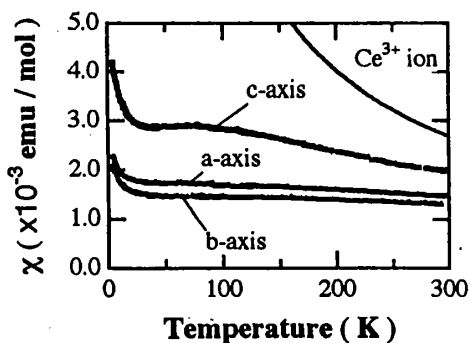


Figure 4.2.5: CeNiSi₂ の各方向の帯磁率の比較.

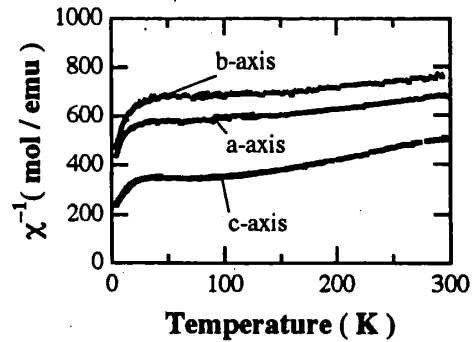


Figure 4.2.6: CeNiSi₂ の各方向の逆帯磁率の比較.

§ 4 - 3 CeNiSi₂ の比熱

CeNiSi₂ の比熱を Figure 4.3.1 に、比熱を C/T と T^2 でプロットしたものを Figure 4.3.2 に示す.

測定に用いた試料は、single#1 と呼んでいる単結晶試料である。これは電気抵抗、帯磁率を測定した single#3 と作製した方法は同じであるが、別のものである。

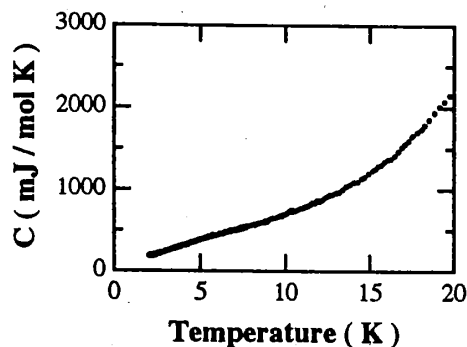
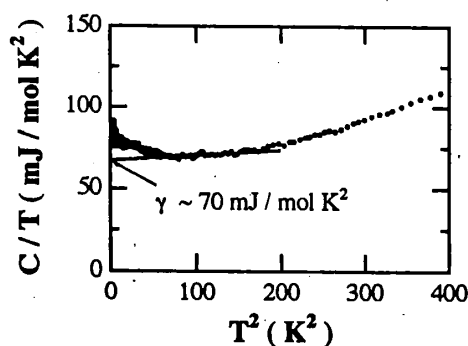
Figure 4.3.1 を見てみると、5 K 付近に小さな盛り上がりがあるようにも見えるが、顕著な変化はなく昇温と共に比熱は上昇していく。Figure 4.3.2 を見てみると、比熱の 5 K 付近の盛り上がりのためとみられる小さなピークがあるようにも見える。またさらに低温部分で、 C/T が大きくなっていくようにも見えるが、ここは測定開始温度付近であるので、これが本物かどうかはさらに低温まで測定を行わないと何とも言えない。

Figure 4.3.2 で CeNiSi₂ の電子比熱係数 γ を見積もってみる。格子の熱振動による比熱への寄与を示すデバイの T^3 則は、ごく低温でしか使えない。それで T^2 が 100 K² 付近の C/T を一般的な比熱の式

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.3.1)$$

をつかって外挿して、電子比熱係数 γ を見積もってみた。その結果、 $\gamma \sim 70 \text{ mJ/mol K}^2$ という値が得られた。これは文献^[1]の多結晶の電子比熱係数の値 $\gamma \sim 45.3 \text{ mJ/mol K}^2$ とほぼ一致する。

[1] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. and L. L. Miller, Phys. Rev. B43, 10906 (1991) より。

Figure 4.3.1: CeNiSi₂ の比熱.Figure 4.3.2: CeNiSi₂ の比熱の C/T vs T^2 プロット.

§ 4 - 4 CePtSi₂ の電気抵抗

CePtSi₂ 多結晶試料の電気抵抗の温度変化を Figure 4.4.1, Figure 4.4.2 に示す. いわゆるダブルピークが観測される.

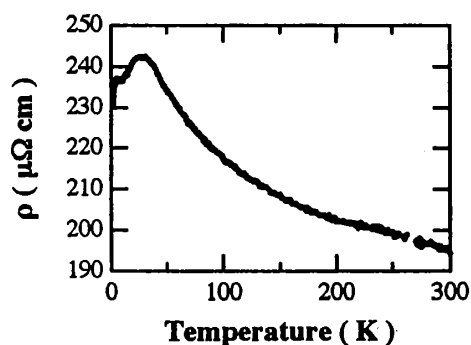
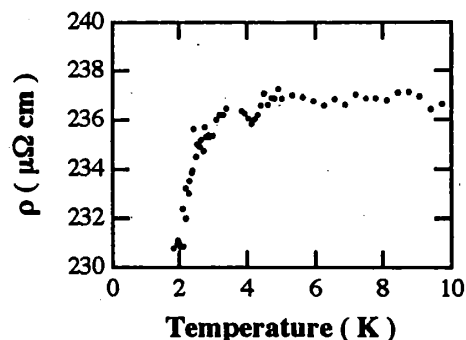
CePtSi₂ 単結晶試料の a 軸, b 軸, c 軸方向の電気抵抗の温度変化を, Figure 4.4.3 ~ Figure 4.4.8 に示す. Figure 4.4.9 は a 軸, b 軸, c 軸方向の電気抵抗の温度変化を, 比較のために室温の電気抵抗で規格化して, 同じ図に示したものである.

測定は, a 軸, c 軸については single#2 と呼んでいる単結晶試料に, 端子を付け替えて 2 方向について測定を行い, b 軸については, single#3 と呼んでいる単結晶試料を使った. a 軸方向の測定については, 試料の形状のせいもあって, 測定端子の接着がうまくいかなかったため, 高温になってくると測定データがばらついた. 試料の質は Laue 写真の結果から, single#2 のほうが single#3 よりもよいと思われる. また single#2 は b 軸方向に短く, 4 つの端子をつける十分なスペースがなかったため, この試料のみ電流端子を

銅タイトで試料側面につけて測定した.

Figure 4.4.3 ~ Figure 4.4.9 を見ると, まず b 軸方向に異方性が非常に大きいことがわかる. a 軸, c 軸方向では, 温度の低下に伴って電気抵抗は上昇し, 約 50 K でピークをもって, 減少に転じる. さらに, a 軸方向については, 4 K 付近で小さなピークをもって, 電気抵抗は急激に減少する. c 軸方向についても, a 軸ほどではないが, やはり 4 K 付近に小さなコブがあるように見える. これに対し b 軸方向は, 50 K 付近でのブロードな盛り上がりを経て, 電気抵抗は降温と共にさらに上昇する. しかし a 軸で見られたように, 4 K 付近には, 明確なピークが見られる.

また Figure 4.4.10 に温度を log スケールでとった, 各方向の電気抵抗を示す. これで見ると, 各方向とも近藤効果による log T 依存性が非常に大きいことが CeB₆ と比べて見てわかる. 特に, b 軸方向の log T 依存性は大きく, 近藤効果が強く異方的にでている. また, a 軸, c 軸で見られた 50 K 付近のピークに対応する盛り上がりがあるのもみえる.

Figure 4.4.1: CePtSi₂ の多結晶の電気抵抗の温度変化.Figure 4.4.2: CePtSi₂ の多結晶の電気抵抗の温度変化 (低温部分).

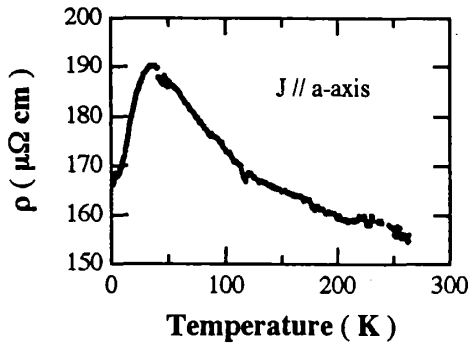


Figure 4.4.3: CePtSi₂ の a 軸方向の電気抵抗の温度変化.

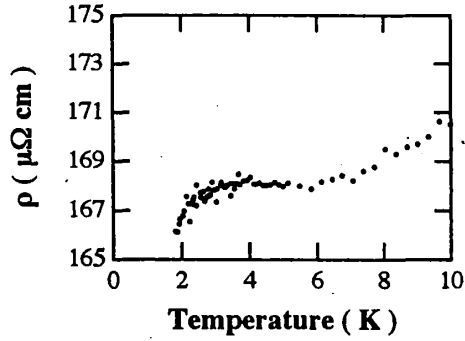


Figure 4.4.4: CePtSi₂ の a 軸方向の電気抵抗の温度変化 (低温部分).

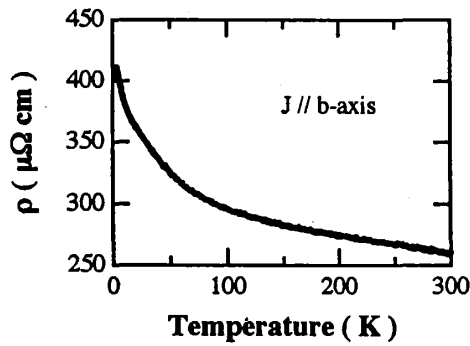


Figure 4.4.5: CePtSi₂ の b 軸方向の電気抵抗の温度変化.

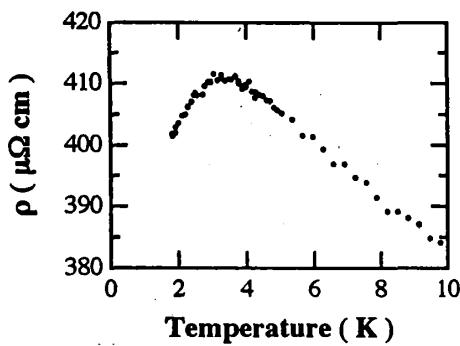


Figure 4.4.6 CePtSi₂ の b 軸方向の電気抵抗の温度変化 (低温部分).

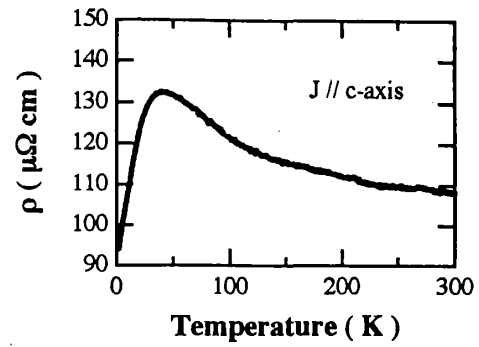


Figure 4.4.7: CePtSi₂ の c 軸方向の電気抵抗の温度変化.

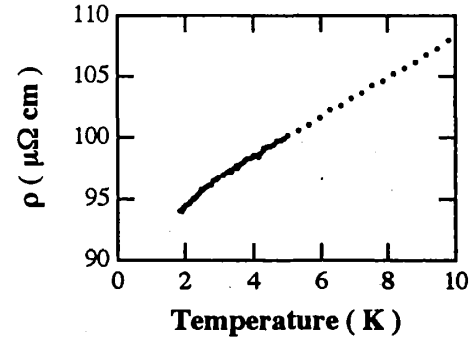


Figure 4.4.8: CePtSi₂ の c 軸方向の電気抵抗の温度変化 (低温部分).

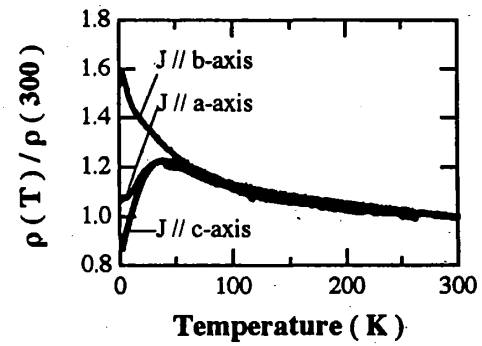


Figure 4.4.9: CePtSi₂ の各方向の電気抵抗の温度変化の比較.

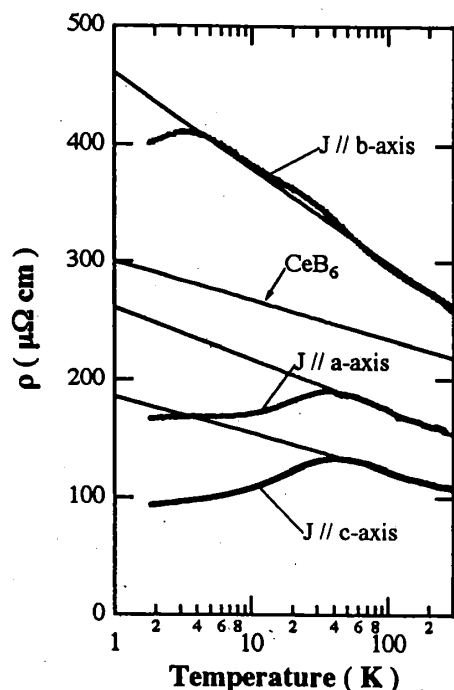


Figure 4.4.10 : CePtSi₂ の各方向の電気抵抗の温度変化の ρ vs $\log T$ プロット. b 軸方向に異方的に近藤効果が効いているのがわかる. また比較のため, 図中に CeB₆ の $\log T$ 依存性を示す直線をいれた^[1].

§ 4 - 5 CePtSi₂ の帯磁率

CePtSi₂ の多結晶試料の逆帯磁率を文献^[2]から引用して Figure 4.5.1 に示す. 低温までよく Curie - Weiss 則に従っていて, ほとんど自由な Ce³⁺ イオンと同じくらいのモーメントがでている.

CePtSi₂ の単結晶試料の a 軸, b 軸, c 軸方向の帯磁率及び逆帯磁率を, Figure 4.5.2 ~ Figure 4.5.4 に示す. Figure 4.5.5 は各方向の帯磁率と Ce³⁺ イオンの帯磁率を, Figure 4.5.6 は各方向の逆帯磁率と Ce³⁺ イオンの逆帯磁率を, 比較のため同じスケールで載せたものである.

測定はすべて single#1 と呼んでいる試料を用い, 磁場をかける方向を変えて測定した.

各方向の帯磁率を見ると, 高温で Curie -

^[1] 佐藤憲昭 東北大学博士論文より.

^[2] W. H. Lee, K. S. Kwan, P. Klavins and R. N. Shelton, Phys. Rev. B42, 6542 (1990) より.

Weiss 則に従っていて, μ_{eff} も自由な Ce³⁺ イオン ($2.54\mu_B$) に近い値がでている. また CeNiSi₂ よりさらに異方性も顕著で, とくに b 軸の異方性が高い. 帯磁率の大きい順は CeNiSi₂ と同様に c 軸, a 軸, b 軸の順である. 室温においても大きな異方性が存在することにより, 異方性の原因である結晶場分裂が 300 K 以上あることがわかる.

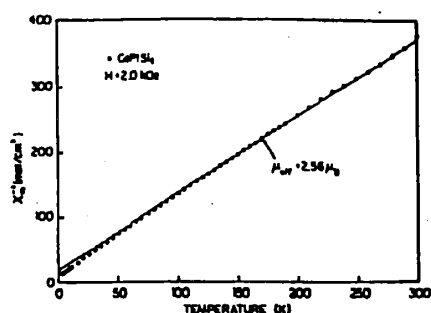


Figure 4.5.1 : CePtSi₂ の多結晶の逆帯磁率.

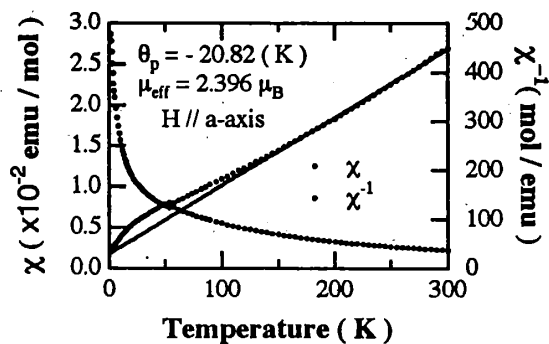


Figure 4.5.2 : CePtSi₂ の a 軸方向の帯磁率と逆帯磁率.

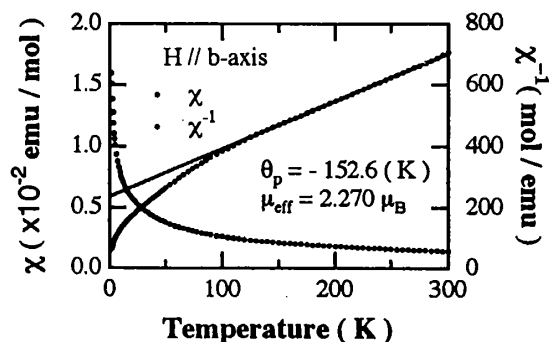


Figure 4.5.3 : CePtSi₂ の b 軸方向の帯磁率と逆帯磁率.

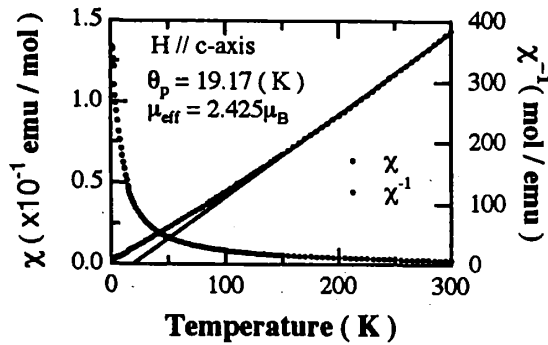


Figure 4.5.4: CePtSi₂ の c 軸方向の帯磁率と逆帯磁率.

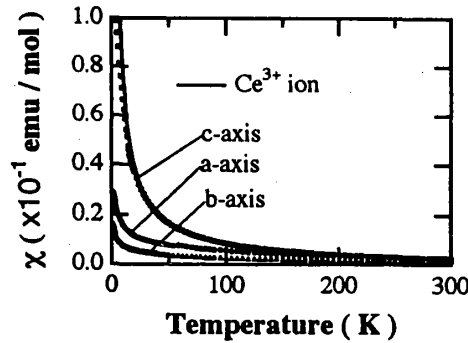


Figure 4.5.5: CePtSi₂ の各方向の帯磁率の比較.

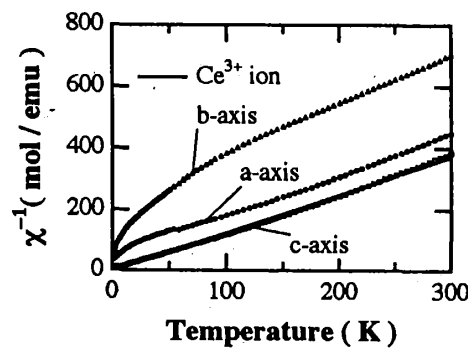


Figure 4.5.6: CePtSi₂ の各方向の逆帯磁率の比較.

§ 4 - 6 CePtSi₂ の比熱

CePtSi₂ とその参照物質である LaPtSi₂ の比熱, および CePtSi₂ の比熱から LaPtSi₂ の比熱を引いて, 比熱への磁気的な寄与を見積もったものを Figure 4.6.1 に, 比熱を C/T と T^2 でプロットしたものを Figure 4.6.2 に示す. また, Figure 4.6.1 の低温部分を拡大したものを Figure 4.6.3 に, Figure 4.6.2 の低温部分を拡大したものを Figure 4.6.4 に示す.

測定には, 微単結晶の集まった塊りを, 数個使った.

Figure 4.6.1 を見ると, 高温部分の温度変化にはこれといって顕著な特徴は, 見受けられない. Figure 4.6.2 を見ても同様である. Figure 4.6.3 を見ると 1.7 K 付近に大きなピークを持つことがわかる. このピークはおそらく磁気転移によるものと思われる. Figure 4.6.4 をみてもそれに対応するピークが現れているが, このプロットで見るとこのピークがあまりシャープなものでないことがわかる.

§ 4 - 3 と同様に, Figure 4.6.2 でこの物質の高温部分からの電子比熱係数 γ を求めてみると, $\gamma \sim 200 \text{ mJ/mol K}^2$ となった. 次に Figure 4.6.4 から低温部分での γ を求めてみると, $\gamma \sim 550 \text{ mJ/mol K}^2$ と非常に大きなものとなった. また, 外挿した直線を使って磁気的なエントロピーを求めると, Figure 4.6.5 のようになる. ピークを過ぎても, 出てくるエントロピーは小さく, 10 K を過ぎても $R \log 2$ も出ていない. エントロピーの放出が近藤効果により抑え込まれていて, 磁性に起因する比熱 C_{mag} が高温部分に残っていることを示している. またそのことを考慮に入れて考えると, 最初の結晶場分裂の幅は, 約 50 K 程度と見積もれる.

Figure 4.6.6 に CePtSi₂ の磁場中比熱を示す. Figure 4.6.7 には, それを C/T と T^2 でプロットしたものを示す. 磁場を 5 T かけてもピークの位置が変わらないで, ただピークの高さだけが変わるのがわかる. ただし, 1 K 以下で 5 T の比熱の方が零磁場の比熱よりも, 大きくなる傾向が見える. 3 K 以上でも 5 T での比熱の方が大きくなっている.

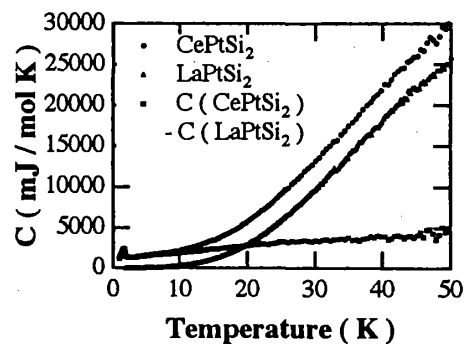


Figure 4.6.1: CePtSi₂ および LaPtSi₂ の比熱 (高温部分).

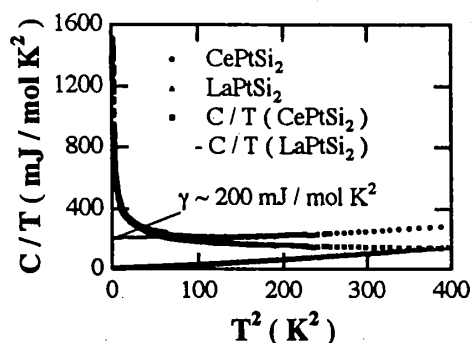


Figure 4.6.2 : CePtSi₂ および LaPtSi₂ 比熱の C/T vs T^2 プロット (高温部分) .

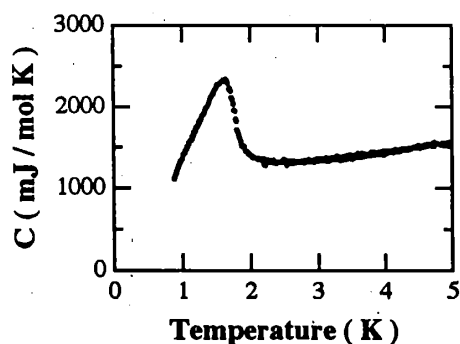


Figure 4.6.3 : CePtSi₂ の比熱 (低温部分) .

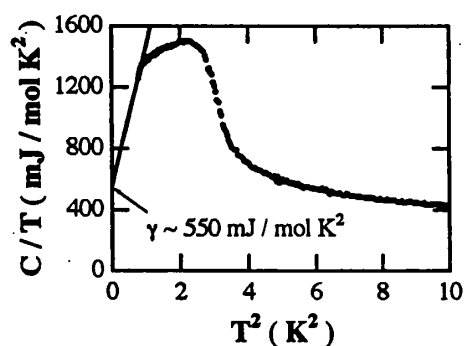


Figure 4.6.4 : CePtSi₂ の比熱の C/T vs T^2 プロット (低温部分) .

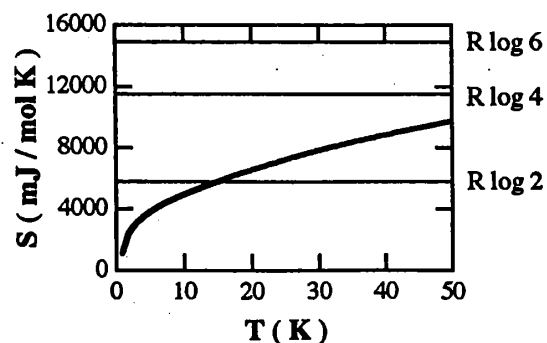


Figure 4.6.5 : CePtSi₂ の磁気的なエントロピー .

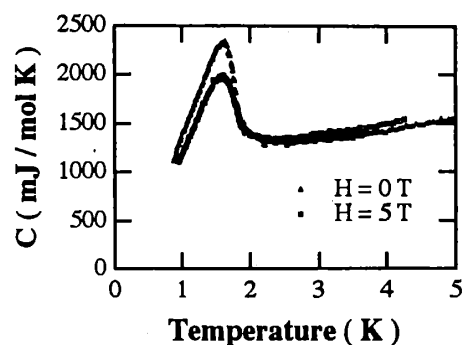


Figure 4.6.6 : CePtSi₂ の磁場中比熱 .

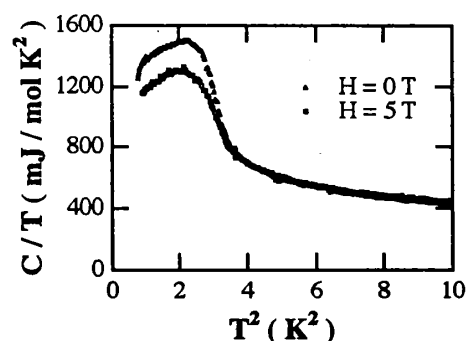


Figure 4.6.7 : CePtSi₂ の磁場中比熱の C/T vs T^2 プロット .

§ 4 - 7 UPS

Figure 4.7.1 に CeNiSi₂ と CePtSi₂ の広いエネルギー領域でみた光電子スペクトルを, Figure 4.7.2, Figure 4.7.3 にフェルミ面付近の光電子スペクトルを示す.

Figure 4.7.1 を見ると, CeNiSi₂ においては Ni の 3d が, CePtSi₂ では Pt の 5d がピークを形成しているのがわかる. また, CePtSi₂ にくらべて CeNiSi₂ のほうが, フェルミ面付近において, He I によるスペクトルにくらべて He II のスペクトルが大きいこともわかる. ただし, 通常 2 eV 付近に見える, f 電子を励起した後の終状態 f^0 に対応するピークは CeNiSi₂, CePtSi₂ ともに見えていない. なお, 両者とも He I のスペクトルにみられる Binding Energy の大きい方のスローブは, 2 次電子によるものと考えられる.

Figure 4.7.2, Figure 4.7.3 をみると Figure 4.7.1 でみられたスペクトルの違いがよく分かる. Figure 4.7.2 を見てみると, 明らかに CePtSi₂ にくらべて CeNiSi₂ のほうが He I のスペクトルと He II のスペクトルの差が大きい. また Figure

4.7.3はCeNiSi₂とCePtSi₂のHe IIのスペクトル同志を比べたものであるが、フェルミ面付近でCeNiSi₂とCePtSi₂のスペクトルで差が生じている。これらのスペクトルの違いは、4f電子とcross sectionの大きいHe IIの光がf電子を励起した後に伝導電子のscreeningが起こり、その終状態($f_{J=7/2}^1, f_{J=5/2}^1$)に対応するものと考えられる。したがって、そのscreeningがCePtSi₂よりもCeNiSi₂の方が起こりやすいということになる。なおFigure 4.7.2およびFigure 4.7.3に見えるスピン-軌道相互作用による $f_{J=7/2}^1$ のピークと $f_{J=5/2}^1$ のピークの分裂は、CeNiSi₂, CePtSi₂ともに約250 meV (2800 K)となる。(UPSのスペクトルの解釈についてはAppendix A 参照)

補足になるが、Figure 4.7.1, Figure 4.7.2, Figure 4.7.3はそれぞれ励起光のエネルギー、2次電子の影響、試料物質の違い等による差をなくして比較するために、適当と思われる方法でスペクトルを規格化してある。Figure 4.7.1ではHe Iのスペクトルのみ2次電子による影響が大きいので、Niの3dとPtの5dのピークで、Figure 4.7.2ではf電子の影響の少ない高 Binding Energy 側で、Figure 4.7.3では、 $f_{J=7/2}^1$ のピークでそれぞれ規格化してある。

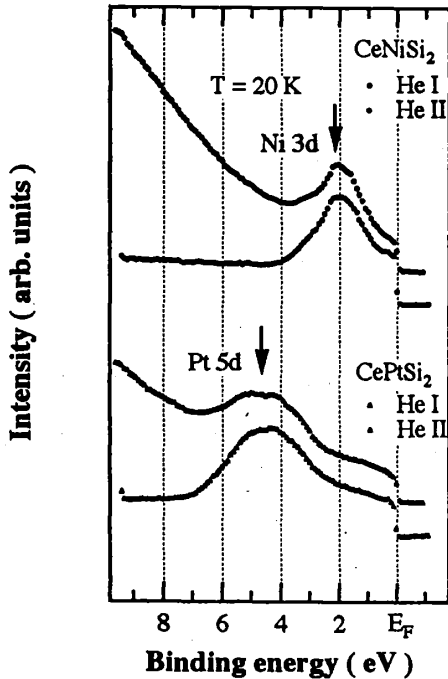


Figure 4.7.1 : CeNiSi₂とCePtSi₂の光電子スペクトルを広いエネルギー領域でみたもの。

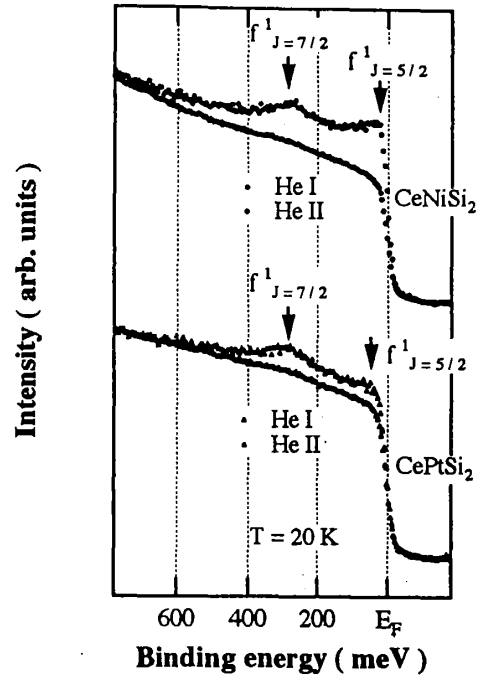


Figure 4.7.2 : フェルミ面付近のCeNiSi₂とCePtSi₂の光電子スペクトル。

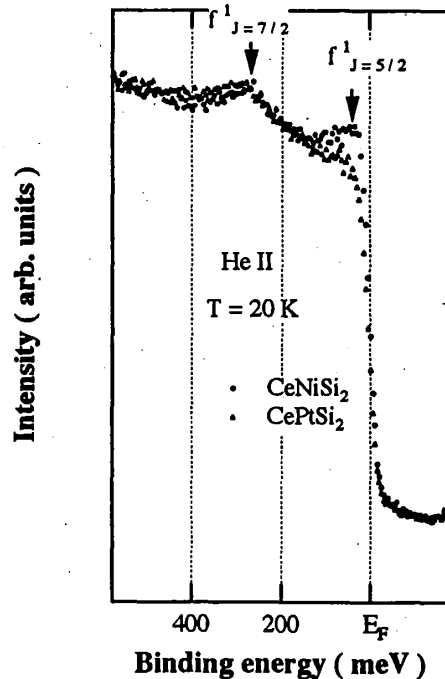


Figure 4.7.3 : CeNiSi₂とCePtSi₂のHe IIによる光電子スペクトルの比較。

第 5 章 考察

§ 5 - 1 CeNiSi₂

CeNiSi₂ は UPS の結果より, E_F 付近に f 電子を励起した後の終状態 $f_{j=7/2}^1$ および, $f_{j=5/2}^1$ に対応するピークが非常に大きいことから, 伝導電子による空いた f 軌道への screening が非常に起こりやすい, すなわち伝導電子と f 電子との混成 V が非常に大きいことがわかる. したがってその混成 V が非常に大きいため, 価数揺動状態になっていて, 帯磁率が異方性があるにしても全体的に非常に小さく, その温度変化も小さくなっている. その状況は室温付近の温度になっても変わっていない. また電気抵抗から, 非常に高い近藤温度 T_K を持つことがわかる. これは, UPS の結果とよく対応している. なぜなら, 近藤温度 T_K と混成の大きさ V との間には, 次のような関係があるからである^[1].

$$T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{D(E_F)J}\right) \quad (5.1.1)$$

$$J \propto \frac{|V|^2}{E_F - E_f} \quad (5.1.2)$$

$$\therefore T_K \propto \exp\left(-\frac{E_F - E_f}{D(E_F)|V|^2}\right) \quad (5.1.3)$$

ここで E_F はフェルミエネルギー, E_f は f 電子の準位, J は Kondo coupling constant, $D(E_F)$ はフェルミ面上での伝導電子の状態密度である. (5.1.1) ~ (5.1.3) からわかるように, 混成 V が大きくなれば, 近藤温度 T_K も大きくなる. また, 電子比熱係数 γ と近藤温度 T_K の間には, 十分低温で基底状態の二重縮退だけを考えればよい場合^[2],

^[1] N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov, ADVANCES IN PHYSICS Vol. 33 No 5, 373 (1984) より.

^[2] N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov, ADVANCES IN PHYSICS Vol. 33 No 5, 373 (1984) より.

$$\gamma = \frac{1.2902 \pi N k_B}{6 T_K} \quad (\text{mJ/mol K}^2) \quad (5.1.4)$$

の関係があるから, 近藤温度 T_K が大きくなると, 電子比熱係数 γ が小さくなることが期待できるが, これも実験とよく対応していると言えるだろう. ちなみに実験から求めた電子比熱係数 γ をつかって近藤温度 T_K を求めてみると, 約 80 K と大きいものとなる. ここで Figure 5.1.1 にカドワキプロットをのせる^[3]. CeNiSi₂ では a 軸, c 軸ともによく直線にのる.

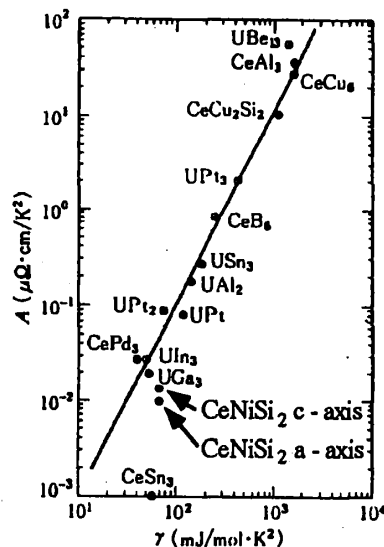


Figure 5.1.1: カドワキプロット.

電気抵抗, 帯磁率ともに CePtSi₂ と比べて, 異方性が小さいように見えるが, これは価数揺動状態にあるため, 異方性が抑制されているためと考えられる. それでも, 帯磁率の大きさの順番は, CePtSi₂ と一致しており, CeNiSi₂ もやはり結晶構造の同じ CePtSi₂ と同様な結晶場の影響を受けていることが期待できる. 従って, CeNiSi₂ の異方性を議論する場合, まず CePtSi₂ の結晶場分裂を考えて, それに基づいて近藤温度 T_K を変化させてゆき, 異方性を説明していくのが自然な立場であろう.

§ 5 - 2 CePtSi₂

CePtSi₂ は UPS の結果より, CeNiSi₂ より混成 V が小さいと考えられる. したがって,

^[3] K. Kadowaki and S. B. Woods, Solid State Comm. 58, 507 (1986) より.

CeNiSi₂ の場合とちょうど逆のストーリーが成り立つであろう。すなわち、小さな混成 V ，低い近藤温度 T_K ，大きな電子比熱係数 γ と続いていく。そして、電気抵抗は低い近藤温度 T_K を、比熱は大きな電子比熱係数 γ を、帯磁率は $4f$ 電子の局在（すなわち混成が小さい）を裏付けている。また、CeNiSi₂ の場合と同様に、(5.1.4) から求めた近藤温度 T_K は約 10 K と小さいものになる。

ただし、ここで (5.1.2) の中に現れる、 $4f$ 電子の準位 E_f が CeNiSi₂ と CePtSi₂ で同じかどうかという疑問が残る。本当ならこれは UPS での両者のスペクトルの f^0 ピークの位置でわかるのであるが、残念ながら両者ともこのピークは見えていないので、 $4f$ 電子の準位 E_f を比べることはできない。また電子比熱係数 γ が大きいときに、 E_f 近傍に存在が予想される近藤共鳴ピークが UPS では見えていない。これは、絶対零度でほぼ近藤温度 T_K の幅を持つと言われている近藤共鳴ピークが、近藤温度 T_K に比べて、実際に測定を行った温度が 20 K と大きいため、もはや崩れているためと考えられる。

CePtSi₂ で特徴的なのは、電気抵抗、帯磁率ともにその異方性が非常に強いことである。電気抵抗を見てみると、 b 軸方向に異方性が非常に強く、 $\log T$ でプロットすると大きな負の傾きを示しているし、30 K 以下で他の軸は電気抵抗が減少していくにもかかわらず、 b 軸方向にだけは、4 K 付近のコヒーレントな状態になると思われるところまでさらに抵抗の上昇が続く。また帯磁率を見てみると、 c 軸方向では低温から非常に大きなモーメントがでていて、自由な Ce^{3+} イオンとみなせるほどであるが、他方 b 軸方向ではちょうど大きな結晶場の影響を受けたときの磁化困難軸の帯磁率のような振る舞いを示す。この帯磁率の異方性をなんとか結晶場で説明しようとフィッティングを試みた。まず、点電荷モデル (Ce^{3+} , Pt^0 , Si^{4+}) でのフィッティングでは、2 次のみ、4 次のみ、2 次と 4 次の三通りの方法でフィッティングを行ったが、すべての軸の帯磁率を再現することはできなかった。次に、この物質では、結晶場の Hamiltonian は

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \quad (5.2.1)$$

となるので、 B_2^0 etc. をパラメーターとしての計算を試みた（詳しくは、Appendix B 参照）。その結果、最もよくすべての軸の帯磁率を再現するものを Figure 5.2.1 に示す。立方晶、正方晶と違って斜方晶のこの物質では、演算子 O_2^2 , O_4^2 を考えなければならないために、固有エネルギーと固有関数を求めるときに 3 行 3 列の行列を解くことになる。これはもはや解析的には解けず、コンピュータにより数値的に解かねばならない。したがって、フィッティングは非常に困難で、Figure 5.2.1 が必ずしも最高のものとは言えない。大型計算機を用いると、おそらくもっとよいフィッティングが得られると考えられる。しかしパラメーターが多いため、単に数値的にフィッティングするのではなく、物理的な見地からフィッティングを検討する必要がある。結晶場の大体の見積もりとして室温付近でも大きな帯磁率の異方性があることより、 $\Delta_2 > 300$ K、また電気抵抗が 30 K 付近で急激に減少することより、 Δ_1 が 50 ~ 60 K と考えられる (Figure 5.2.2)。そういう意味では、Figure 5.2.1 のフィッティングまずまずのものといえよう。しかし電気抵抗から、かなり異方的に近藤効果が効いているようなので、その影響が帯磁率にも現れ、結晶場による大きな異方性がさらに近藤効果で修正されると考えられる。

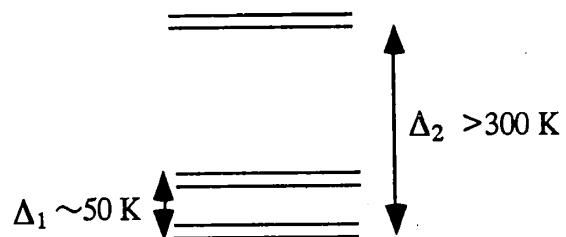
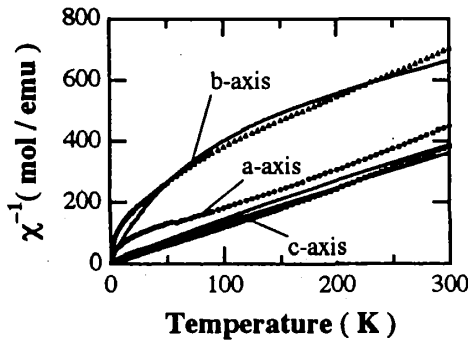


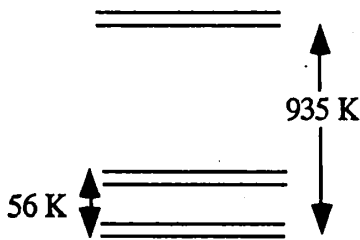
Figure 5.2.2 : 予想される結晶場分裂。

本研究の目的は、CePtSi₂ と CeNiSi₂ でいかに近藤効果が異方的に帯磁率および電気抵抗の温度変化に効くか、ということであった。本研究の得られた結果の範囲内で言えることは、帯磁率の困難軸に相当する軸の電気抵抗が、強く近藤効果の影響を受けて、低温まで増加し続けるということである。これは、前述の (§ 1-3) 正方晶系の CeCu₂Si₂ でも同様の傾向が示されている。



$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4$$

B_2^0	B_2^2	B_4^0	B_4^2	B_4^4
8	-1	-0.5	1	-8



$$|E(i)\rangle = C_1(i)|\pm 5/2\rangle + C_2(i)|\pm 3/2\rangle + C_3(i)|\pm 1/2\rangle$$

$E(i)$	$C_1(i)$	$C_2(i)$	$C_3(i)$
935	-0.68	0.72	-0.09
56	-0.04	0.09	0.99
0	-0.73	-0.68	0.03

Figure 5.2.1: 結晶場による帯磁率のフィッティング. B_2^0 etc. のパラメーターを表中のような比にして, 結晶場分裂の大きさを変化させるフィッティングを行うと, 上図のような結果が得られた. 下に表示してあるのは, そのときの結晶場分裂および固有関数である.

第6章 まとめと今後の課題

§6-1 まとめ

これまでに得られた結果をまとめる.

1. CeNiSi₂ および CePtSi₂ の単結晶作製に初めて成功した.
2. 同じ価電子を持つ2つのCe化合物 CeNiSi₂ と CePtSi₂ で 4f 電子の準位をはほとんど等しいと仮定すれば, この2つの物質の物性の違いを決定づけているのは, f 電子と伝導電子の混成の大きさ V である. 一方が価数揺動領域, 一方が近藤領域にあると思われるが, CeNiSi₂ は CePtSi₂ の T_K を大きくした延長上にあると考えられる.

	CeNiSi ₂	CePtSi ₂	備考
混成 V	大	小	UPS
近藤温度 T _K (K)	大 約 80 K	小 約 10 K	電気抵抗 比熱
電子比熱係数 γ (mJ/mol K ²)	小 70	大 550	比熱

3. CePtSi₂ では近藤効果が大きく異方的に効いている. 従って, 近藤効果を考慮した結晶場に基づく帯磁率の異方性を考える必要がある. 理論的計算は, 前川氏等によって行われているが, 実験的例証は斜方晶に関しては本研究が初めてである.
4. T_K のより大きな CeNiSi₂ では, 帯磁率, 電気抵抗ともに異方性が抑制されているように思われる. 近藤温度を変化させたときの理論計算が是非望まれる.

§6-2 今後の課題

本研究で近藤効果の大きさの目安となる近藤温度には混成の大きさ V が大きく寄与していることが, 実験的に確かめられた. さらに詳しい研究のためには, 試料本来の物性を見極めるために, CeNiSi₂ と CePtSi₂ の更なる純良化が必要になるであろう. また本研究の目的は, 近藤温度

T_K の小さいものから、大きいものへのクロスオーバー捕らえていく点にあった。その意味で、同じ価電子を持つ CePdSi₂ の作製が待たれるところであろう。また結晶場と近藤効果との関連を調べる上でも、CePtSi₂ の中性子による結晶場の決定が当面の課題である。

Appendix A UPS のスペクトルの解釈

試料物質にエネルギー $\hbar\omega$ の単色光を照射したとき、放出される電子のエネルギーは次のように与えられる。

$$E = \hbar\omega - I \quad (\text{A.1})$$

I は試料物質の電子の Binding Energy である。

UPS は、電子のエネルギー E と $\hbar\omega$ の単色光のエネルギーから、この Binding Energy I を求めるものである。したがって (A.1) より、基本的には出てくる電子のエネルギーが大きいほどその電子の Binding Energy I は小さいことになる。

始状態として、4f 電子が $f_{j=5/2}^1$ に局在しているとする。外から $\hbar\omega$ のエネルギーをもつ単色光を試料に照射した場合を考える。

まず単色光が局在 f 電子を励起した場合を考える (Figure A.1)。単色光が f 電子を励起した場合、考えられる終状態は主なものとして Figure A.1 中に示したように 3 つある。1 つめは、単色光 $\hbar\omega$ が f 電子を励起したあと、空になった f 軌道がそのままの状態に残る場合である。このときのスペクトルは単色光が f 電子を励起するのに $E_F - E_f$ だけエネルギーがあるので、 E_F からそれだけ低いところに対応するピーク (f^0 ピークと呼ばれる) をもつ。2 つめは空になった f 軌道に他の電子と f 電子との混成によって screening が起こり、最初に f 電子が入っていた $f_{j=5/2}^1$ 状態を他の電子が埋めて、結果的にフェルミ準位直下にホールが生じる場合である。このときは終状態だけ見れば、フェルミ準位直下の電子を励起したことに同じになるので、スペクトルは E_F 上に対応するピーク ($f_{j=5/2}^1$ ピークと呼ばれる) をもつ。3 つめは 2 つめと同じように screening が起こるが、それが最初に f 電子が入っていた $f_{j=5/2}^1$ 状態ではなく、それよりエネルギーの高い $f_{j=7/2}^1$ 状態に起こる場合である。このとき終状態は、 $f_{j=5/2}^1$ 状態に screening が起こる場合と比べてスピナー軌道相互作用による分裂 Δ_{so} だけ高いので、スペクトルは E_F よりも Δ_{so} だけ低いところにピーク ($f_{j=7/2}^1$ ピークと呼ばれる) をもつ。

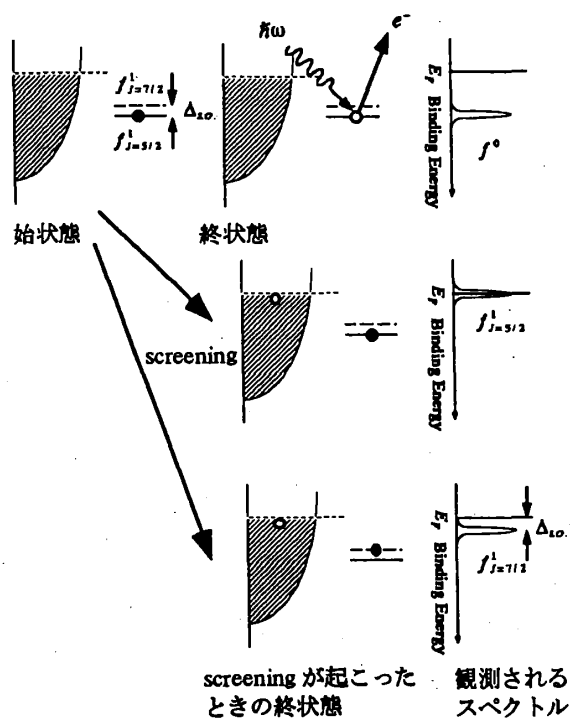


Figure A.1: f 電子が励起された場合の終状態とそのスペクトル.

つぎに f 電子以外の電子が、励起される場合を考える。このときは、電子の持つ Binding Energy が直接スペクトルに反映される (Figure A.2) .

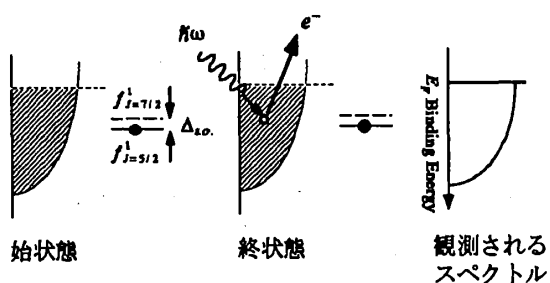


Figure A.2: f 電子以外の電子が励起されたときの終状態とそのスペクトル.

実際に観測されるスペクトルは以上に述べたようなスペクトルの和となるから、Figure A.3 の様になると考えられる。

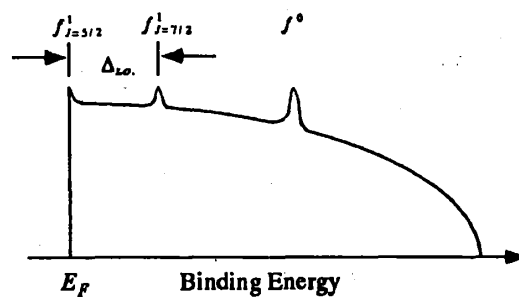


Figure A.3: 予想されるスペクトル.

Appendix B 結晶場中の帯磁率の フィッティング

斜方対称結晶場中の Ce³⁺ イオンに対する Hamiltonian は

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4 \quad (B.1)$$

これを $J = 5/2$ の準位についてのみ計算すると、その行列要素は次のようになる。

$$H_{CEF} = \begin{matrix} | \pm 5/2 \rangle & | \mp 3/2 \rangle & | \pm 1/2 \rangle \\ \begin{matrix} | \pm 5/2 \rangle \\ | \mp 3/2 \rangle \\ | \pm 1/2 \rangle \end{matrix} \begin{pmatrix} a & d & f \\ d & b & e \\ f & e & c \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} a &= 10 B_2^0 + 60 B_4^0 & b &= -2 B_2^0 - 180 B_4^0 \\ c &= -8 B_2^0 + 120 B_4^0 & d &= 12 \sqrt{5} B_4^2 \\ e &= 3 \sqrt{2} B_2^2 - 15 \sqrt{2} B_4^2 & f &= \sqrt{10} B_2^2 + 9 \sqrt{10} B_4^2 \end{aligned} \quad (B.2)$$

この行列を対角化して固有値と固有関数を求める。3行3列の行列はもはや解析的には解けないので、コンピュータを用いて数値的に解く。

一般に結晶場の Hamiltonian の固有値 E_n^0 と固有関数 $|n\rangle$ の間には、

$$H_{CEF} |n\rangle = E_n^0 |n\rangle \quad (B.3)$$

の関係が成り立つ。磁場 z 方向にをかけたとき、Zeeman エネルギーを一次の摂動として取り入れると、そのときの帯磁率は、

$$\chi = \chi_c + \chi_v \quad (B.4)$$

$$\chi_c = \frac{N g_J^2 \mu_B^2}{Z} \sum_n \sum_m \frac{|\langle m | J_z | n \rangle|^2}{k_B T} \exp \left(-\frac{E_n^0}{k_B T} \right) \quad (B.5)$$

$$\chi_v = 2 \frac{N g_J^2 \mu_B^2}{Z} \sum_n \sum_m \frac{|\langle m | J_z | n \rangle|^2}{E_m^0 - E_n^0} \exp \left(-\frac{E_n^0}{k_B T} \right) \quad (B.6)$$

ただし m の和は、(B.5) では縮退している準

位間でとり、(B.6) では縮退していない準位間でとる。Z は結晶場のみの Hamiltonian での分配関数、N はアボガドロ数、 g_J は g 因子で Ce³⁺ の $J = 5/2$ では $6/7$ 、 μ_B はボーア磁子数、 k_B はボルツマン定数である。また、 χ_c は温度 T に依存し Curie 項、 χ_v は温度に依存せず Van Vleck 項と呼ばれる。別の方向に磁場をかけた時の帯磁率は、(B.4) で J_z のところを J_x, J_y などにかえればよい。

Ce³⁺ の $J = 5/2$ の準位について、斜方対称の結晶場での固有関数は、 $|J_z\rangle$ の線形結合であらわすと

$$|n\rangle = C_{5/2}(i) \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + C_{3/2}(i) \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle + C_{1/2}(i) \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \quad (B.5)$$

のようにかける。ここで i は結晶場により分裂したエネルギー準位を示す (i はエネルギーの低い順に $i = 0, 1, 2$ とする)。また、その分裂の大きさを小さいものから Δ_1, Δ_2 とする (Figure B.1)。

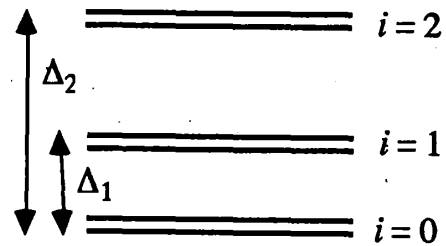


Figure B.1: 斜方対称結晶場中での結晶場分裂。

このとき、 $C_{5/2}(i)$, $C_{3/2}(i)$, $C_{1/2}(i)$, Δ_1 , Δ_2 を用いて帯磁率を表すと、次のようになる。

$$\chi_w = \chi_{cw} + \chi_{vw} \quad (B.6)$$

$$\chi_{cw} = \frac{N g_J^2 \mu_B^2}{Z} \frac{2}{k_B T} \left\{ \alpha_w^2 + \beta_w^2 \exp \left(-\frac{\Delta_1}{k_B T} \right) + \gamma_w^2 \exp \left(-\frac{\Delta_2}{k_B T} \right) \right\} \quad (B.7)$$

$$\chi_{vw} = 4 \frac{N g_J^2 \mu_B^2}{Z} \left\{ \frac{1}{\Delta_1} \left(1 - \exp \left(-\frac{\Delta_1}{k_B T} \right) \right) \delta_w^2 + \frac{1}{\Delta_2} \left(1 - \exp \left(-\frac{\Delta_2}{k_B T} \right) \right) \varepsilon_w^2 \right\}$$

$$+ \frac{1}{\Delta_2 - \Delta_1} \left(\exp\left(-\frac{\Delta_1}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta_2}{k_B T}\right) \right) \zeta_w^2 \Bigg\} \quad (\text{B.8})$$

$$Z = 2 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta_1}{k_B T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{\Delta_2}{k_B T}\right) \quad (\text{B.9})$$

ここで w は x, y, z の各方向に対応する。また $\alpha_w, \beta_w, \gamma_w, \delta_w, \varepsilon_w, \zeta_w$ は次のようになる。

$$\alpha_x = \sqrt{5} C_{5/2}(0) C_{3/2}(0) + 2\sqrt{2} C_{3/2}(0) C_{1/2}(0) + \frac{3}{2} C_{1/2}(0)^2$$

$$\beta_x = \sqrt{5} C_{5/2}(1) C_{3/2}(1) + 2\sqrt{2} C_{3/2}(1) C_{1/2}(1) + \frac{3}{2} C_{1/2}(1)^2$$

$$\gamma_x = \sqrt{5} C_{5/2}(2) C_{3/2}(2) + 2\sqrt{2} C_{3/2}(2) C_{1/2}(2) + \frac{3}{2} C_{1/2}(2)^2$$

$$\alpha_y = \sqrt{5} C_{5/2}(0) C_{3/2}(0) - 2\sqrt{2} C_{3/2}(0) C_{1/2}(0) + \frac{3}{2} C_{1/2}(0)^2$$

$$\beta_y = \sqrt{5} C_{5/2}(1) C_{3/2}(1) - 2\sqrt{2} C_{3/2}(1) C_{1/2}(1) + \frac{3}{2} C_{1/2}(1)^2$$

$$\gamma_y = \sqrt{5} C_{5/2}(2) C_{3/2}(2) - 2\sqrt{2} C_{3/2}(2) C_{1/2}(2) + \frac{3}{2} C_{1/2}(2)^2$$

$$\alpha_z = 2 C_{5/2}(0)^2 - 2 C_{3/2}(0)^2 + \frac{1}{2}$$

$$\beta_z = 2 C_{5/2}(1)^2 - 2 C_{3/2}(1)^2 + \frac{1}{2}$$

$$\gamma_z = 2 C_{5/2}(2)^2 - 2 C_{3/2}(2)^2 + \frac{1}{2}$$

$$\delta_x = \frac{\sqrt{5}}{2} \left(C_{5/2}(0) C_{3/2}(1) + C_{5/2}(1) C_{3/2}(0) \right) + \sqrt{2} \left(C_{3/2}(0) C_{1/2}(1) + C_{3/2}(1) C_{1/2}(0) \right) + \frac{3}{2} C_{1/2}(0) C_{1/2}(1)$$

$$\varepsilon_x = \frac{\sqrt{5}}{2} \left(C_{5/2}(0) C_{3/2}(2) + C_{5/2}(2) C_{3/2}(0) \right) + \sqrt{2} \left(C_{3/2}(0) C_{1/2}(2) + C_{3/2}(2) C_{1/2}(0) \right) + \frac{3}{2} C_{1/2}(0) C_{1/2}(2)$$

$$\zeta_x = \frac{\sqrt{5}}{2} \left(C_{5/2}(1) C_{3/2}(2) + C_{5/2}(2) C_{3/2}(1) \right) + \sqrt{2} \left(C_{3/2}(1) C_{1/2}(2) + C_{3/2}(2) C_{1/2}(1) \right) + \frac{3}{2} C_{1/2}(1) C_{1/2}(2)$$

$$\delta_y = \frac{\sqrt{5}}{2} \left(C_{5/2}(0) C_{3/2}(1) + C_{5/2}(1) C_{3/2}(0) \right) - \sqrt{2} \left(C_{3/2}(0) C_{1/2}(1) + C_{3/2}(1) C_{1/2}(0) \right) + \frac{3}{2} C_{1/2}(0) C_{1/2}(1)$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sqrt{5}}{2} \left(C_{5/2}(0) C_{3/2}(2) + C_{5/2}(2) C_{3/2}(0) \right) - \sqrt{2} \left(C_{3/2}(0) C_{1/2}(2) + C_{3/2}(2) C_{1/2}(0) \right) + \frac{3}{2} C_{1/2}(0) C_{1/2}(2)$$

$$\zeta_y = \frac{\sqrt{5}}{2} \left(C_{5/2}(1) C_{3/2}(2) + C_{5/2}(2) C_{3/2}(1) \right) - \sqrt{2} \left(C_{3/2}(1) C_{1/2}(2) + C_{3/2}(2) C_{1/2}(1) \right) + \frac{3}{2} C_{1/2}(1) C_{1/2}(2)$$

$$\delta_z = \frac{5}{2} C_{5/2}(0) C_{5/2}(1) - \frac{3}{2} C_{3/2}(0) C_{3/2}(1) + \frac{1}{2} C_{1/2}(0) C_{1/2}(1)$$

$$\varepsilon_z = \frac{5}{2} C_{5/2}(0) C_{5/2}(2) - \frac{3}{2} C_{3/2}(0) C_{3/2}(2) + \frac{1}{2} C_{1/2}(0) C_{1/2}(2)$$

$$\zeta_z = \frac{5}{2} C_{5/2}(1) C_{5/2}(2) - \frac{3}{2} C_{3/2}(1) C_{3/2}(2) + \frac{1}{2} C_{1/2}(1) C_{1/2}(2) \quad (\text{B.10})$$

なお, CePtSi_2 では b 軸が量子化軸になるので, a 軸が y 方向, b 軸が z 方向に, c 軸が x 方向に対応している。

帯磁率の結果から結晶場の大きさを決めるには, (B.2) で求めた固有関数, 固有エネルギーをつかって, (B.6) ~ (B.10) から帯磁率を求め, それを実験結果と比較するという作業を繰り返さなければならない。したがってフィッティングは非常に困難である。また, 実験結果をよく説明するパラメーターが得られたとしても, パラメーターの数が非常に多いため, 様々なフィッティングの可能性があるわけで, 常に物理的思考を交えながら, そのフィッティングの妥当性を検証していく必要がある。

参考文献一覧

第1章 序論

- 芳田奎：
「磁性」 岩波書店 (1991)
- 山田耕作：
「電子相関」 岩波書店 (1993)
- 前川禎通：
固体物理 Vol. 21 No. 1 1 (1986)
- 山田耕作：
固体物理 Vol. 19 No. 9 535 (1984)
- 倉本義夫：
固体物理 Vol. 20 No. 10 775 (1985)
- 加藤健一：
東北大学博士論文 (平成6年)
- 笠谷光男：
固体物理 Vol. 22 No. 9 606 (1987)
- M. Lowenhaupt, M. Prager, E. Gratz and B. Frick:
J. Magn. Magn. Mater. 76 & 77, 415 (1988)
- K. Satoh, A. Fukuda, I. Umehara, Y. Ōnuki, H. Sato and S. Takayanagi:
J. Phys. Soc. Jpn. Vol 61, No.9, 3267 (1992)
- Y. Ōnuki, Y. Furukawa and T. Komatsubara:
J. Phys. Soc. Jpn. Vol 53, No.7, 2197 (1984)
- B. Battlog, J. P. Remeika, A. S. Cooper and Z. Fisk:
J. Appl. Phys. 55, 2001 (1984)
- H. Schneider, Z. Kletowski, F. Oster and D. Wohlleben:
Solid State Comm. 48, 1093 (1983)
- V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider, Jr. and L. L. Miller:
Phys. Rev. B43, 10906 (1991)
- C. Geibel, C. Kämmerer, B. Seidel, C. D. Bredl, A. Grauel and F. Steglich:
J. Magn. Magn. Matter. 108, 207 (1992)
- W. H. Lee, K. S. Kwan, P. Klavins and R. N. Shelton:
Phys. Rev. B42, 6542 (1990)
- G. Oomi, T. Kagamiya and Y. Uwatoko:
Physica B 186, 481 (1993)

第2章 試料作製と結晶構造

- 眞野倅一 神志那義夫：
「パソコンによる結晶とX線回折」 共立出版 (1989)
- P. Villars, L. D. Calvert:
Pearson's Handbook of Crystallographic Data for International Phases, ASM International
- W. H. Lee, K. S. Kwan, P. Klavins and R. N. Shelton:
Phys. Rev. B42, 6542 (1990)
- V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider, Jr. and L. L. Miller:
Phys. Rev. B43, 10906 (1991)

第3章 実験方法

- 加藤健一：東北大学博士論文 (平成6年)
- 高橋隆：固体物理 Vol 29 No. 1 25 (1994)
- 相原惇一 ほか：「電子の分光」 共立出版 (1978)

第4章 実験結果

- V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider, Jr. and L. L. Miller:
Phys. Rev. B43, 10906 (1991)
- 佐藤憲昭：東北大学博士論文
- W. H. Lee, K. S. Kwan, P. Klavins and R. N. Shelton:
Phys. Rev. B42, 6542 (1990)

第5章 考察

- N. B. Brandt and V. V. Moshchalkov:
ADVANCES IN PHYSICS Vol 33, No. 5, 373 (1984)
- K. Kadowaki and S. B. Woods:
Solid State Comm. 58, 507 (1986)

第6章 まとめと今後の課題

- 前川禎通：固体物理 Vol. 21 No. 1 1 (1986)

謝辞

本研究を進めるにあたり、無知で怠惰な私を、辛抱強く最後まで指導して下さった笠谷光男助教授に、心から感謝いたします。すぐに挫けそうになる私を叱咤激励して下さいのおかげで、本研究をなんとか成し遂げることができました。鈴木孝教授には、セミナー等で有益なご助言を戴いたのみならず、普段からその温厚なお人柄にふれるたびに励まされました。高木滋博士には、4年、M1とセミナー等で大変お世話になり、その的を得たわかりやすいご指導のおかげで、無能な私でも何とか基礎的なものを身につけることができました。上村孝教授、佐藤正樹助教授、小林寿夫博士には、1年という短い期間ではありましたが、セミナー等を通じて、実のあるご助言ご指導を戴きました。とくに修士発表前には、そのことが非常に心強く感じられ、十分な準備をして発表に臨むことができました。皆様に感謝いたします。

本研究が私自身満足できる奥行きのあるものとなったのは、UPSの測定を行うことができたからだといっても過言ではありません。貴重な測定の手助けを与えて下さったと同時に、ご指導戴いた高橋隆助教授に心から感謝いたします。また、実際に昼夜を通して測定をして戴いた、Chainani Ashish 博士、横谷尚睦氏、赤木修君、組頭広志君には感謝すると同時に大変申し訳なく思っています。特に Chainani Ashish 博士には、本研究の根幹に関わるご助言を戴きました。本当にありがとうございました。

また、不器用な私が本研究を成し遂げることができたのは、磁気物理研究室の皆様の暖かい励ましとお力添えがあったからでした。志田博技官には煩雑な手続きや、危険物の取り扱い、あるいは機械のトラブルの際に大変お世話になりました。加藤健一博士には、公私にわたり面倒を見ていただきました。鈴木裕之氏、鈴木博之氏は、いつまでも一人前に測定すらできない私を、いやな顔ひとつせず親切にご指導下さいました。芳賀芳範氏、松村武氏は、私の無知からくる質問にも丁寧に答えて下さいました。吉居俊輔氏、堀田英輔氏、佐藤直行君、園山仁治君には、本来私自身でやるべき仕事を、親切に手伝っていただきました。なにより、何度も挫けそうになった私を支えてくれたのは、研究室の皆様の暖かいお心でした。皆

様に心から感謝いたします。

最後になりましたが、私に大学院で研究をする機会を与えて下さり、私を経済的にも精神的にも支えてくれた両親、家族に心から感謝いたします。